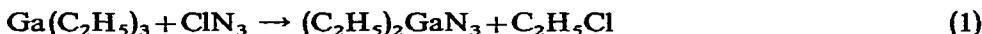


PRELIMINARY NOTES

Diäthylgalliumazid, $[(C_2H_5)_2GaN_3]_3$

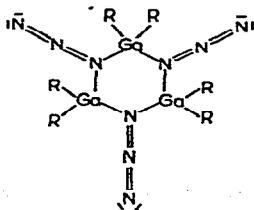
Soeben berichteten wir über eine neue Synthese zur Präparierung von Alkyl-Metall-Aziden¹, die sich der Umsetzung von Metallalkylen mit Chlorazid bedient. Sie war an Beispielen des Cadmiums, Quecksilbers und Aluminiums geprüft worden¹. Wir fanden nun, daß sich diese Reaktion auch auf Triäthylgallium übertragen läßt. Der Ersatz eines Alkylrestes gegen die Azidogruppe erschien uns besonders bei Galliumalkylen interessant, da bei diesen die Assoziationstendenz im Gegensatz zu den auch in der Dampfphase dimeren Aluminiumalkylen wesentlich geringer ist^{2,3}. Im Hinblick auf die bekannte Assoziationstendenz der Azidogruppe sollte daher ermittelt werden, ob diese auch Galliumalkyle zur Bildung stabiler Assoziate zu veranlassen vermag.

Leitet man gasförmiges, mit N_2 als Trägergas verdünntes Chlorazid, das man aus wässriger NaN_3 -Lösung und Chlor erhält⁴, in eine benzolische Lösung von $Ga(C_2H_5)_3$ ein, so erhält man nach (1) Diäthylgalliumazid in nahezu vollständiger Ausbeute:



Diäthylgalliumazid ist eine farblose, nur wenig hygroskopische, viskose, im Gegensatz zu Galliumtriäthyl nicht mehr selbstentzündliche Flüssigkeit, die bei 86° (10^{-1} mm) unzersetzt destilliert werden kann. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergibt das trimere Molekulargewicht (gef. 495, ber. 509). Gegen mechanische Behandlung und rasches Erhitzen mit der freien Flamme ist $[(C_2H_5)_2GaN_3]_3$ unempfindlich ähnlich wie die ebenfalls trimere Aluminiumverbindung¹. Im Gegensatz zu Diäthylaluminiumazid, das mit Wasser explosionsartig zerfällt, wird Diäthylgalliumazid von Wasser nicht benetzt.

Nach dem Schwingungsspektrum (IR und Raman) bildet Diäthylgalliumazid einen ebenen Ga-N-Sechsring (Symmetrie D_{3h}), der mit Hilfe der α -N-Atome der Azidogruppen zustandekommt:



Damit besitzt die Galliumverbindung dieselbe Struktur wie Diäthylaluminiumazid^{1,5}. Für die Punktgruppe D_{3h} besteht nach den Auswahlregeln für einzelne Klassen Alternativverbot (Klassen A_1' und E'' nur im Raman, Klasse A_2'' nur im IR). Dies ist an den Schwingungen der Azidogruppen (siehe Tabelle 1), von denen wegen der Anwesenheit dreier N_3 -Gruppen im Ring Gleich- und Gegentaktschwin-

gungen auftreten, besonders deutlich zu erkennen. Während die asymmetrische Gleichtaktvalenzschwingung der Klasse A_1' bei 2122 cm^{-1} nur im Ramaneffekt als sehr intensive, polarisierte Linie beobachtet wird, tritt die entsprechende Gegentaktvalenzschwingung der Klasse E' sowohl im Raman wie auch in Absorption in Er-

TABELLE 1

EIGENSCHWINGUNGEN DER AZIDOGRUPPEN DES $[(C_2H_5)_2GaN_3]_3$

Klasse	Schwingungstyp	IR		Raman		Depolari- sationsgrad	
		(cm^{-1})	Int. ^a	(cm^{-1})	Int. ^a		
A_1'	$\nu_{as}(N_3)$	Gleichtakt		2122	sst	0.5	
E'	$\nu_{as}(N_3)$	Gegentakt	2108	sst	2104	s	0.9
A_1'	$\nu_s(N_3)$	Gleichtakt		1252	sst	0.3	
E'	$\nu_s(N_3)$	Gegentakt	1241	st			
E'	$\delta(N_3)$	Gegentakt	715	m-st	712	s	0.5
A_2''	$\gamma(N_3)$	Gleichtakt	660	st			

^a s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark.

scheinung. Analoge Verhältnisse beobachtet man bei den symmetrischen Valenzschwingungen und bei den Deformationen. Die restlichen vier, der Theorie nach zu erwartenden Deformationsschwingungen sind in Tabelle 1 nicht enthalten, da sie erst im Zusammenhang mit der Interpretation des gesamten Schwingungsspektrums mit Sicherheit zugeordnet werden können, was demnächst an anderer Stelle geschieht. Im Vergleich zu Diäthylaluminiumazid liegen die asymmetrischen Valenzschwingungen etwas frequenztiefer, was der allgemeinen Erfahrung beim Ansteigen der an die Azidogruppe gebundenen Massen entspricht⁶.

Das IR-Spektrum wurde mit einem Beckmann IR-12 in kapillarer Schicht zwischen CsBr-Scheiben aufgenommen, das Ramanspektrum mit einem Gerät der Firma Applied Physics Corp., Modell Cary 81.

Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU sagen wir herzlichen Dank für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Personal- und Sachmittel dankbar. Herrn Dr. R. DÖTZER, Siemens-Schuckert-Werke A.G., Erlangen, sind wir für wissenschaftliche Diskussionen und für die Überlassung von $Ga(C_2H_5)_3$ sehr dankbar.

Laboratorium für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule,
Stuttgart (Deutschland)

JOACHIM MÜLLER
KURT DEHNICKE

1 K. DEHNICKE, J. STRÄHLE, D. SEYBOLD UND J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 298.

2 L. M. DENNIS UND W. PATNODE, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 184.

3 A. W. LAUBENGAYER UND W. F. GILLIAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 477.

4 K. DEHNICKE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 809.

5 J. MÜLLER UND K. DEHNICKE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.

6 J. S. THAYER, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 157.

Eingegangen den 5. Oktober 1966

J. Organometal. Chem., 7 (1967) P1-P2