

CHLOR(METHYL)(ORGANYLTHIO)GALLANE, DIE ERSTEN VERTRETER DIESER GALLIUM(III)-VERBINDUNGEN

GERHARD G. HOFFMANN*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. April 1984)

Summary

The reactions between dichloromethylgallane and the silyl sulfides $(\text{CH}_3)_3\text{SiSR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{Ph}$ and CH_2Ph) in benzene result in the formation of the hitherto unknown, extremely moisture-sensitive chloro(methyl)-(organylthio)gallanes. Reactions of these thiogallanes with the donor compounds $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ and $\text{O}(\text{CH}_3)_2$ are reported. Spectra as well as some physical and chemical properties of the new compounds are given.

Zusammenfassung

Methylgalliumdichlorid reagiert mit den Silylsulfiden $(\text{CH}_3)_3\text{SiSR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{Ph}$ and CH_2Ph) in Benzol unter Bildung der bisher unbekannt, extrem feuchtigkeitsempfindlichen Chlor(methyl)(organylthio)gallane. Reaktionen dieser Thiogallane mit den Donorverbindungen $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{O}(\text{CH}_3)_2$ werden mitgeteilt. Spektroskopische Daten sowie einige physikalische und chemische Eigenschaften der neuen Verbindungen sind angegeben.

Einleitung

Im Gegensatz zu den schon seit über 20 Jahren bekannten und wohl charakterisierten Halogen(organyl)(organylthio)boranen [1] wurden bisher noch keine weiteren Halogen(organyl)(organylthio)metallane dieser Gruppe beschrieben. Im Rahmen der Untersuchungen über die Reaktivität von Gallium(III)-Verbindungen mit schwefelhaltigen Substraten [2–5] konnte nun erstmals diese Verbindungsklasse identifiziert und charakterisiert werden.

Darstellung und Eigenschaften

Methylgalliumdichlorid reagiert in benzolischer Lösung in einfacher Reaktion mit Trimethylsilylsulfiden unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan zu den gewünsch-

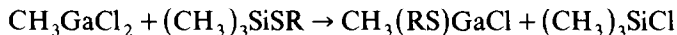
TABELLE 1

DATEN ZU DEN CHLOR(METHYL)(ORGANYLTHIO)GALLANEN UND DEN ADDUKTEN

Ver- bindung	Summenformel (Molmasse)	Ausbeute (%)	M.p. (°C)	Molmasse ^a (AG) ^b	Analyse (Gef. (ber.) (%))					
					C	H	N	Cl	Ga	S
II	C ₂ H ₆ ClGaS (167.3)	86.6	165	661,669 (4)	13.95 (14.36)	3.48 (3.62)	-	21.2 (21.19)	41.0 (41.67)	18.7 (19.16)
III	C ₃ H ₈ ClGaS (181.3)	97.3	138	720,735 (4)	19.59 (19.87)	4.51 (4.45)	-	20.0 (19.55)	37.5 (38.45)	17.5 (17.68)
IV	n-C ₄ H ₁₀ ClGaS (195.4)	100	63	787,796 (4)	24.03 (24.59)	5.09 (5.16)	-	18.0 (18.15)	35.0 (35.69)	16.1 (16.41)
V	i-C ₄ H ₁₀ ClGaS (195.4)	100	173 ^c	776,786 (4)	24.63 (24.59)	5.03 (5.16)	-	18.2 (18.15)	35.3 (35.69)	16.2 (16.41)
VI	(C ₇ H ₈ ClGaS (229.4)	99.6	187	239,243 (1)	36.21 (36.65)	3.64 (3.52)	-	15.3 (15.46)	30.2 (30.39)	14.1 (13.98)
VII	C ₈ H ₁₀ ClGaS (243.4)	100	151	227,256 (1)	38.96 (39.48)	4.07 (4.14)	-	14.3 (14.57)	28.0 (28.65)	13.2 (13.17)
VIII	n-C ₇ H ₁₀ NCIGaS (254.5)	99.6	-	-	32.75 (33.04)	7.80 (7.53)	5.23 (5.51)	14.6 (13.93)	26.8 (27.39)	12.6 (12.59)
IX	i-C ₇ H ₁₀ NCIGaS (254.5)	99.0	-	-	33.43 (33.04)	7.75 (7.53)	5.77 (5.51)	14.5 (13.93)	26.6 (27.39)	12.3 (12.59)

^a Dampfdruckosmetrisch in Benzol. ^b Assoziationsgrad. ^c Zersetzungstemperatur des Ols.

ten Chlor(methyl)(organylthio)gallanen nach



(R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, Ph, CH₂Ph)

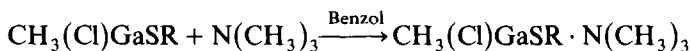
Dabei ist eine leichte Erwärmung der Reaktionsmischung festzustellen [6]. Den Reaktionsablauf kann man sich als Lewis-Säure-Base-Reaktion unter Bildung einer vierfach koordinierten Zwischenstufe vorstellen. Diese Zwischenstufe reagiert sehr rasch unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan zum Endprodukt weiter und kann deshalb bei Raumtemperatur weder isoliert noch *in situ* nachgewiesen werden.

Die gebildeten Thiogallane sind extrem hydrolyseempfindliche, farblose Feststoffe (das *i*-Propylderivat ist ein farbloses, viskoses Öl), deren Löslichkeit recht unterschiedlich ist: Die Methylthio-Verbindung fällt direkt als mikrokristalliner Niederschlag aus den benzolischen Lösungen aus. Das Benzylthio-Derivat löst sich äusserst schlecht in CS₂ und CH₂Cl₂ und lässt sich nur widerstrebend in Benzol aufnehmen, wenn es einmal kristallin vorliegt. Alle übrigen Vertreter dieser Reihe lösen sich gut in CH₂Cl₂, CS₂ und Benzol und mässig in *n*-Hexan. Obwohl die Verbindungen drei verschiedene Liganden besitzen und deshalb Symmetrisierung durch Austausch der Liganden auftreten sollte, sind sie thermisch überraschend stabil (Tab. 1).

Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zeigen bemerkenswerte Assoziationsgrade. Es ergibt sich im wesentlichen eine Abhängigkeit vom Organylthio-Substituenten. Die alkylthiosubstituierten Verbindungen liegen in benzolischer Lösung tetramer, das phenylthio- und auch das benzylthiosubstituierte Produkt dagegen monomer vor. Dies steht im Einklang sowohl mit den Assoziationsgraden anderer Gallium-Verbindungen [2,4,5,7] als auch mit dem der Halogen(organyl)(organylthio)borane [1]. Inwieweit diese Ergebnisse allerdings auf die Kristallstruktur übertragbar sind, lässt sich zu diesem Zeitpunkt ebensowenig aussagen wie die Anordnung der Liganden zueinander (allein in einer dimeren Spezies lassen sich vier verschiedene Isomere diskutieren, wenn man nur davon ausgeht, dass das Molekül über Schwefel verbrückt vorliegt: *cis syn*, *cis anti*, *trans syn* und *trans anti*). Die Züchtung geeigneter Einkristalle ist bisher noch nicht gelungen.

Reaktionen der Thiogallane mit Donorverbindungen

Die Thiogallane reagieren erwartungsgemäss bereitwillig mit Trimethylamin, wie es an den Beispielen der beiden Propylderivate untersucht wurde:



(R = *n*-C₃H₇, *i*-C₃H₇)

Die dabei gebildeten Addukte fallen als farblose Öle an, die bei Raumtemperatur nicht kristallisieren. Die Verbindungen sind bemerkenswert stabil, sie zerfallen bei 0.03 Torr erst oberhalb 150°C und besitzen am Gallium ein Chiralitätszentrum.

Im Gegensatz dazu bilden sich bei der Umsetzung der Thiogallane mit Dimethylether keine stabilen Produkte mehr. Beim Abziehen des Lösungsmittels erhält man vielmehr die Ausgangskomponenten zurück. Diese Beobachtung stimmt gut mit der Stabilitätsreihe (N > P > O > S) der Addukte von Galliumtrimethyl mit Donorverbindungen der V. und VI. Hauptgruppe überein [8].

Spektroskopische Betrachtungen

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die Signale der Alkylthio-Gruppen erwartungsgemäss nach tieferem Feld verschoben. Beim Methylthio-, i-Propylthio- und Phenylthiogallan findet man sowohl für die Methylgruppe am Gallium als auch für die Alkyl- bzw. Phenyl-Gruppen am Schwefel nur jeweils eine scharfe Signalgruppe. Dies deutet darauf hin, dass diese Verbindungen in Lösung nur eines der oben erwähnten Isomeren ausbilden oder, wie im Falle des Phenylthio- bzw. Benzylthio-Derivates, monomer vorliegen. Beim Ethylthio- bzw. n-Propylthio-Derivat sind bei Raumtemperatur die Protonensignale für die zum Schwefel α - und β -ständigen Methylen- und Methylgruppen so signifikant verbreitert, dass die Kopplungskonstanten nicht mehr bestimmbar sind. Ausserdem findet man für die Methylgruppe am Gallium mehrere breite Signale, die einander überlagern. Dies lässt vermuten, dass in Lösung verschiedene Isomere nebeneinander vorliegen, die sich ständig ineinander umlagern.

Bei den Addukten der Propylthiogallane mit Trimethylamin findet man für die Protonen der Methylgruppe am Gallium ein scharfes Singulett bei sehr hohem Feld;

TABELLE 2

 $^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN DER THIOGALLANE

Verb.	δ (ppm)	Zuordnung	Lösungsmittel/Standard
II	1.93 s	CH_3S	Benzol/Benzol
	0.30 s	CH_3Ga	
III	2.76 q	CH_2S	Benzol/Benzol
	1.13 t	CH_3	
	0.53–0.16 ^a	CH_3Ga	
IV	2.86	CH_2S	Benzol/Benzol
	1.53 sex	CH_2	
	0.76 t	CH_3	
	0.56–0.23 s ^a	CH_3Ga	
V	3.63 sep	CHS	Benzol/Benzol
	1.23 d	CH_3	
	0.46 s	CH_3Ga	
VI	7.40 m	PhS	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$
	0.33 s	CH_3Ga	
VII	7.30 s	Ph	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$
	4.20 s	CH_2S	
	0.23 s	CH_3Ga	
VIII	2.78 t	CH_2S	Benzol/Benzol
	1.96 s	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	
	1.76 sex	CH_2	
	1.06 t	CH_3	
	0.10 s	GaCH_3	
IX	3.40 sep	CHS	Benzol/Benzol
	1.98 s	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	
	1.47 d	CH_3	
	0.10 s	GaCH_3	

^a Mehrere, einander überlagernde, breite Singulettts.

die Protonensignale für die zum Schwefel α - und β -ständigen Methylgruppen des n-Propylthio-Derivates sind erwartungsgemäss nicht mehr verbreitert, die Kopplungskonstanten betragen, ebenso wie bei der i-Propylthio-Verbindung, 7 Hz. Die Methylprotonen am Stickstoff ergeben ebenfalls ein scharfes Singulett, das im Verhältnis zum freien Amin etwas nach höherem Feld verschoben ist.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten der Thiogallane und der Trimethylamin-Addukte sind in Tab. 2 zusammengefasst.

In den Infrarot-Spektren (Tab. 3) liegen die antisymmetrischen Kohlenstoff-Schwefel-Schwingungen bei 740 cm^{-1} ; eine Gallium-Kohlenstoff-Schwingung lässt sich bei 585 cm^{-1} diskutieren. Die Gallium-Chlor-Streckschwingung kann bei $350\text{--}360\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden, während die Gallium-Schwefel-Streckschwingungen um 300 cm^{-1} und zwischen 255 und 225 cm^{-1} zu finden sind.

Experimentelles

IR-Spektren wurden als Nujolverreibung auf CsI-Platten am Gerät Perkin-Elmer 283 und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren am Gerät Varian T 60 aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden am Gerät Du Pont 990 Thermal Analyzer, die C,H-Analysen am Gerät Carlo Erba 1106 bestimmt. Gallium, Schwefel und Chlor wurden nach den in der Literatur bekannten Analysemethoden bestimmt [2]. Die Molmassen wurden am Gerät Knauer Dampfdruckosmometer in Benzol bei 40°C gemessen. Methylgalliumdichlorid [9] und die Trimethylsilylsulfide [10–14] wurden nach den in der Literatur bekannten Verfahren synthetisiert.

Chlor(methyl)(methylthio)gallan (II)

Zu einer Lösung von 0.900 g (5.78 mmol) Methylgalliumdichlorid (I) in 20 ml

TABELLE 3
IR-DATEN DER THIOGALLANE (ν in cm^{-1})

II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	
799b					766s	783m	795sh	
743b	741b	741b	741b	738s	742b	725b	727b	$\nu(\text{CS})$
720sh	720sh	703s	730sh	730sh	720sh	710sh		
				692vs	700vs			
689s		675s	662m	683vs	670w	680sh	675b	
	644m	630m			658m			
				604s	605m		620b	
585s	585s	584s	582m	591s	581vs	583sh	580sh	$\nu(\text{GaC})$
	540w				564m	575b	573b	
		466w	440m	479s	478m	509m	512m	
				462m				
		432m	430m	429m		400sh	443m	
370sh	382m	385sh					387m	
351s	353b	360b	360vb	363s	360m	366b	360sh	$\nu(\text{GaCl})$
	335b	340b		355s				
				329m	327s	330vb	325b	
293s	298m	295m	310sh	301s	290s	295sh	295sh	$\nu(\text{GaS})$
280sh			260w					
255w	240sh		232b		227m			$\nu(\text{GaS})$
218w	218w							

Benzol wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine benzolische Lösung von 0.695 g (5.78 mmol) Trimethylsilylmethylsulfid getropft, dabei kann eine leichte Wärmetönung festgestellt werden. Anschliessend wird noch eine Stunde gerührt, dabei fällt ein farbloser, mikrokristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und getrocknet wird.

Ausbeute 0.839 g (86.6%) farbloses, mikrokristallines Pulver.

Chlor(methyl)(ethylthio)gallan (III)

Durchführung wie II. Nach dem Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen, dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus. Ansatz 0.900 g (5.78 mmol) I und 0.776 g (5.78 mmol) Trimethylsilylethylsulfid.

Ausbeute 1.02 g (97.3%) farblose Kristalle.

Chlor(methyl)(n-propylthio)gallan (IV)

Durchführung und Aufarbeitung wie III. Es fällt zunächst ein Öl an, welches langsam kristallisiert. Ansatz 0.900 g (5.78 mmol) I und 0.857 g (5.78 mmol) Trimethylsilyl-n-propylsulfid.

Ausbeute 1.13 g (100%) farblose Kristalle.

Chlor(methyl)(i-propylthio)gallan (V)

Durchführung und Aufarbeitung wie III. Es fällt ein Öl an, das nicht kristallisiert werden kann. Ansatz 0.900 g (5.78 mmol) I und 0.857 g (5.78 mmol) Trimethylsilyl-i-propylsulfid.

Ausbeute 1.13 g (100%) farbloses Öl.

Chlor(methyl)(phenylthio)gallan (VI)

Durchführung und Aufarbeitung wie III. Ansatz 0.900 g (5.78 mmol) I und 1.05 g (5.78 mmol) Trimethylsilylphenylsulfid.

Ausbeute 1.32 g (99.6%) farblose Kristalle.

Chlor(methyl)(benzylthio)gallan (VII)

Durchführung und Aufarbeitung wie III. Ansatz 0.900 g (5.78 mmol) I und 1.13 g (5.78 mmol) Trimethylsilylbenzylsulfid.

Ausbeute 1.41 g (100%) farblose Kristalle.

Chlor(methyl)(n-propylthio)gallan-Trimethylamin (VIII)

In eine Lösung von 0.500 g (2.56 mmol) IV wird 15 Min Trimethylamin eingeleitet. Anschliessend wird noch eine halbe Stunde gerührt, das Lösungsmittel und überschüssiges Amin im Hochvakuum abgezogen, in CH_2Cl_2 aufgenommen und erneut abgezogen, dabei fällt ein viskoses, farbloses Öl an. Ausbeute 0.649 g (99.6%) farbloses Öl.

Chlor(methyl)(i-propylthio)gallan-Trimethylamin (IX)

Durchführung und Aufarbeitung wie VIII. Ansatz 0.515 g (2.64 mmol) V. Ausbeute 0.665 g (99.0%) farbloses Öl.

Dank

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeiten, dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 z.B. B.M. Mikhailov und T.K. Kosminskaya, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Khim Nauk*, (1962) 256, B.M. Mikhailov in R.J. Brotherton und H. Steinberg (Hrsg.), *Progress in Boron Chemistry*, Vol. 3, 313 Pergamon Press, Oxford, 1970; W. Siebert und A. Ospici, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 454.
- 2 G.G. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3858.
- 3 G.G. Hoffmann, *Z. Naturforsch B*, 39 (1984) 352.
- 4 G.G. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 5 G.G. Hoffmann und Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 229.
- 6 Inzwischen konnten diese Verbindungen auch auf anderem Wege synthetisiert werden: G.G. Hoffmann, eigene Untersuchungen.
- 7 G.S. Smith und J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3907.
- 8 G.E. Coates, *J. Chem. Soc.*, (1951) 2003.
- 9 H. Schmidbaur und W. Findeiss, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2187.
- 10 E.W. Abel, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4406.
- 11 E.W. Abel, D.A. Armitage und D.B. Brady, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 131.
- 12 M.E. Peach und H.G. Spinney, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 644.
- 13 K.A. Hooton und A.L. Allred, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 671.
- 14 J.W. Anderson und J.E. Drake, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 1007.