Darstellung, Struktur und einige Reaktionen von Tris(dimethylamino)gallan

Preparation, Structure and Some Reactions of Trisdimethylaminogallane

H. NÖTH und P. KONRAD

Institut für Anorganische Chemie der Universität München¹

(Z. Naturforsch. **30b**, 681–687 [1975]; eingegangen am 2. Mai 1975)

Dimethylaminogallane, Tris(bis-trimethylsilylamino)gallane, Lithium-tetrakis(dimethylamino)gallate, Tris(dimethylthiocarbamoylthio)gallane, ¹H NMR Spectra

The aminogallanes Ga[N(CH₃)₂]₃ (**1**), ClGa[N(CH₃)₂]₂ (**2**) and Ga[N(Si(CH₃)₃)₂]₃ (**3**) are prepared by reacting GaCl₃ with LiN(CH₃)₂ and NaN[Si(CH₃)₃]₂, respectively. Excess LiN(CH₃)₂ leads to LiGa[N(CH₃)₄] which reacts with GaCl₃ to yield **1**. CS₂ inserts into all Ga–N bonds of **1** yielding monomeric Ga[S₂CN(CH₃)₂]₃ (**4**).

1 dimerizes *via* dimethylamino bridges. In contrast, ¹H NMR spectra indicate group exchange for dimeric **2**. Association of **3** is prevented due to steric hindrance. The gallium atom in **4** exhibits hexacoordination, and there is evidence for the binding of the (CH₃)₂NCS₂ groups through S atoms only.

Während der Substituentenaustausch zwischen Aminoborane und Borhalogeniden meist glatt im Sinne der allgemeinen Reaktionsgleichung (1) verläuft, bilden Aluminium- und Galliumhalogenide lediglich Additionsverbindungen², z. B. gemäß (2)¹. Bei der thermischen Zersetzung dieser Addukte entstehen Dimethylaminoalane und -gallane, aller-

dings in geringer Ausbeute. Dieser neue Weg in die Reihe der Dimethylaminoalane und -gallane ist für präparative Zwecke wenig geeignet. Dies legen auch Untersuchungen von RUFF³ nahe, nach denen der umgekehrte Weg, d. h. die Überführung von Bortrichlorid mit Al[N(CH₃)₂]₃ in AlCl₃ und B[N(CH₃)₂]₃ begünstigt ist.

Verglichen mit den Aminoborane^{4,5} und Aminoalane⁶ sind Aminogallane noch wenig untersucht worden. Das erste Aminogallan, [(CH₃)₂NGa(CH₃)₂]₂ erhielt COATES bei der thermischen Zersetzung von (CH₃)₂NH · Ga(CH₃)₃⁷. Analog lassen sich auch die Aminogallane [CH₃HNGa(CH₃)₂]₂ und

[H₂NGa(CH₃)₂]₃ gewinnen. Die H₂-Abspaltung aus L · GaH₃ (L = (CH₃)₂NH, CH₃NH₂, NH₃)⁸ liefert dimeres (CH₃)₂NGaH₂, trimeres CH₃NHGaH₂⁹, dessen Gerüstatome eine Sesselkonformation annehmen, bzw. polymeres H₂NGaH₂⁹. Im Gegensatz zu [(CH₃)₂NGaH₂]₂ ist das Aziridino-gallan (CH₂)₂NGaH₂ trimer¹⁰, und nach STORR beeinflussen vor allem N-ständige Substituenten den Assoziationsgrad der Monoaminogallane stärker als Ga-ständige Gruppen^{9,11,12}.

Darstellung und Reaktionen

Bis(amino)- und Tris(amino)gallane sind mit Ausnahme des monomeren Ga[N(Si(CH₃)₃)₂]₃¹³ unseres Wissens bis heute noch nicht beschrieben. Sie etwa in Analogie zu Al[N(CH₃)₂]₃ durch Umsetzung von GaH₃ · HN(CH₃)₂ mit überschüssigem Dimethylamin darzustellen, schien wenig aussichtsreich¹⁴, da etwa die weitere Kondensation von CH₃HNGaH₂ oder H₂NGaH₂ unter H₂-Abspaltung nicht nur Wasserstoff sondern bereits elementares Gallium liefert⁹. Aus analogen Gründen zogen wir auch die Umsetzung von Ga(CH₃)₃ mit sekundären Aminen nicht heran, da bei einer relativ hohen Reaktionstemperatur thermische Zersetzung des Metallorganyls erwartet werden durfte. Weil die Dehydrohalogenierung von AlCl₃ · HNR₂ Schwierigkeiten bereitet, sahen wir bei unseren Untersuchungen von dieser Möglichkeit der Dimethylaminogallan-Synthese ab.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. HEINRICH NÖTH, Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-8000 München 2, Meiserstr. 1.

Tris(dimethylamino)gallan (**1**) isolierten wir in mäßiger Ausbeute¹⁵ bei Umsetzungen nach (3) aus Hexan-Äther. Da somit alle Cl-Atome des Galliumchlorids gegen (CH₃)₂N-Gruppen ersetzbar sind, müssen die Stufen GaCl₂N(CH₃)₂ und GaCl[N(CH₃)₂]₂ durchlaufen werden. Dementsprechend erhielten wir bei der Reaktion nach (4) Bis(dimethylamino)chlorgallan (**2**). Galliumchlorid liegt in Ätherlösung als Ätheraddukt vor. Das stark

basische und nucleophile (CH₃)₂N-Anion wird im ersten Reaktionsschritt zunächst das am Ga-Atom koordinierte Solvensmolekül verdrängen. Dabei sollte ein Komplex Li[GaCl₃N(CH₃)₂] entstehen, aus dem sich im Äther schwer lösliche LiCl abscheiden kann.

In Hinblick auf die Möglichkeit des Galliums, die Koordinationszahl 5 bzw. 6 zu erreichen, könnte aber als nächster Reaktionsschritt auch ein assoziativer Weg eingeschlagen werden, der im Sinne einer S_N2-Reaktion durch direkte Substitution am GaCl₃N(CH₃)₂-Anion unter Abspaltung von Cl⁻ als LiCl zu LiGaCl₂[N(CH₃)₂]₂ führt. Eine Substitution auf diesem Weg halten wir aber aus zwei Gründen für weniger wahrscheinlich als auf dem dissoziativen: 1) das Dimethylamid-Ion müßte gegen das gleichsinning geladene Aminochlorogallat-Anion anlaufen, 2) bei der Umsetzung nach (4) läßt sich **2** isolieren. Dies legt eine relativ geringe Stabilität der Aminochlorogallate in Ätherlösung nahe. Die Solvatisierung monomerer Aminochlorgallane durch Äther einerseits und die koordinative Absättigung des Galliums über (CH₃)₂N-Brücken andererseits begünstigen wohl dissoziative Mechanismen. Jedoch fehlen handfeste Belege über den Mechanismus dieser und analoger Reaktionen.

Obschon das Gallium in **1** koordinativ gesättigt scheint (s.w.u.), reagiert es mit LiN(CH₃)₂ in Hexan-Äther zum Lithium-tetrakis(dimethylamino)gallat, das man auch bei der Umsetzung von GaCl₃ mit LiN(CH₃)₂-Überschuß nach (5) erhält. Da B[N(CH₃)₂]₃ kein LiN(CH₃)₂ zu Tetrakis(dime-

tylamino)borat addiert¹⁶, aus LiAlH₄ und R₂NH R = CH₃¹⁷, C₂H₅¹⁸) aber Tetrakis(dialkylamino)-aluminate entstehen, folgt für die Lewis-Acidität von M(NR₂)₃ (R = CH₃) gegen R₂N⁻ die Reihe B(NR₂)₃ ≪ Al(NR₂)₃ ~ Ga(NR₂)₃¹⁹.

LiGa[N(CH₃)₂]₄ hält hartnäckig etwas Äther fest. Es fällt wie LiAl[N(C₂H₅)₂]₄¹⁸ als sehr zähes Öl an, das sich nur sehr langsam in ein zähfestes Produkt überführen läßt. Es reagiert nach (6) mit GaCl₃ und liefert dabei Tris(dimethylamino)gallan in guten Ausbeuten. Diese 1-Synthese entspricht der Darstellung von Al[N(CH₃)₂]₃ aus LiAl[N(CH₃)₂]₄ und AlCl₃ in Tetrahydrofuran^{17b}.

In Analogie zu (3) erhält man Ga[N(Si(CH₃)₃)₂]₃ (**3**), nach (7) aus GaCl₃ und NaN[Si(CH₃)₃]₂. Bessere Ausbeuten erzielten BÜRGER u. Mitarbeiter¹³ bei Verwendung von LiN[Si(CH₃)₃]₂ an Stelle der Na-Verbindung. Das sehr hydrolyseempfindliche **3** schmilzt um 180 °C unter Zersetzung²⁰.

Tris(dimethylamino)gallan ist eine sehr reaktionsfähige Verbindung. Mit GaCl₃ setzt es sich exotherm um. Nach (8) erhält man dabei praktisch quantitativ **2**²¹. **1** reagiert auch mit CO₂ und CS₂. Es wurde nur die Umsetzung mit CS₂ näher untersucht. Bereits in der Kälte wird CS₂ aufgenommen; unter

4

Einschiebung von CS₂ in die GaN-Bindungen entsteht nach (9) Tris(dimethylaminothiocarbamoylthio)gallan **4**. Diese monomere Verbindung besitzt sehr wahrscheinlich Gallium der Koordinationszahl 6²², wobei nur Schwefelatome²³ an Gallium gebunden sind. Als Beleg hierfür dient ein einziges ¹H-NMR-Signal und die Übereinstimmung seines IR-Spektrums im Bereich 4000–600 cm⁻¹ mit dem IR-Spektrum von Al[S₂CN(CH₃)₂]₃.

NMR-Spektren und Strukturen

Aminoalane liegen nur dann monomer vor, wenn sperrige Reste eine Assoziation über koordinative Al-N-Bindungen unter Erhöhung der Koordination auf 4 verhindern. Dem entsprechen das monomere

$\text{Al}[\text{N}(\text{iC}_3\text{H}_7)_2]_3$ ³ und $\text{Al}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_3$ ^{13,24} sowie $\text{Al}[\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ und $\text{Al}[\text{N}=\text{C}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2]_3$ ²⁵.

Für die beiden Tris(ketimin)alane werden $\text{NAl-pd}(\pi)$ -Bindungen diskutiert. ²⁷Al-NMR-Messung an den beiden monomeren Tris(amino)alanen geben ebenfalls Hinweise auf derartige Rückbindungen²². Alle übrigen Aminoalane di-, tri- oder oligomerisieren.

Die Strukturchemie der Aminogallane entspricht weitgehend jener der Aminoalane. ¹H-NMR-Messungen an **3** ergaben in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von BÜRGER *et al.*¹³ für alle 54 Protonen der Trimethylsilylgruppen nur ein einziges Signal (bei $-0,05$ ppm in Cyclohexan gegen externes TMS; $-0,24$ ppm in CCl_4 ¹³ gegen internes TMS).

Für **1** und **2** wurden die in der Tab. I aufgeführten Protonensignale beobachtet. Zum Vergleich mitaufgeführt sind einige ¹H-NMR-Daten von Dimethylaminoalanen.

Tab. I. ¹H-NMR-Daten von Tris(dimethylamino)-gallan, Bis(dimethylamino)chlogallan und von einigen Dimethylaminoalanen (gemessen in Benzol, 10-proz. Lösung gegen iTMS).

		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	
		NCH_3 (terminal)	NCH_3 (brücke)
$\text{Ga}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	1	$-2,84(2)$	$-2,48(1)$
		$-2,50$	
		$-2,55$	
$\text{ClGa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	2	$-2,62$	$-2,30$
$\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$		$-2,74(2)$	$-2,37(1)$
$\text{HAl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$		$-2,73(1)$	$-2,27(1)$
$\text{ClAl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$			$-2,44$
$\text{Br}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$		—	$-2,12^{27}$

Zwei ¹H-NMR-Signale für **1** im Intensitätsverhältnis 2:1 belegen zwei nichtäquivalente Dimethylaminogruppen. Da die Molmassebestimmung in Benzol **1** als Dimeres ausweist, wird der Strukturvorschlag A diesen Befunden gerecht. Er entspricht

dem für $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, dessen ¹H-NMR-Spektrum dem von **1** analog ist²⁸. Im Gegensatz zu dem sehr einfachen ¹H-NMR-Spektrum von **1** ist das des ebenfalls dimeren **2** etwas komplexer. In CCl_4 -Lösung fanden wir nur ein einziges Signal; in Benzol liegt ein relativ breites Signal vor (~ 25 Hz). Das Maximum bei $-2,55$ ppm ist von einem gut erkennbaren peak nahezu gleicher Höhe bei $-2,50$ ppm begleitet. Deutlich erkennbare Signale beobachtet man noch bei $-2,62$ und $-2,30$ ppm. Die ersten drei Signale liegen in Richtung terminaler Dimethylaminogruppen, das bei $-2,30$ ppm liegende im Bereich brückenständiger. Das Spektrum ist interpretierbar durch die beiden Strukturen **B** und **C**. Wahrscheinlich spielt auch Struktur **D** eine (untergeordnete) Rolle. Bei der Meßtemperatur erfolgt offenbar Austausch der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen, wobei die Messung noch kurz unterhalb der Koaleszenztemperatur durchgeführt wurde²⁹ und dieser Austausch in CCl_4 offenbar rascher als in Benzol erfolgt, da in diesem Lösungsmittel ein einziges Signal ($h_{1/2}$ 8 Hz) beobachtet wird. Für die Analogverbindung $[\text{ClAl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2]_2$ beobachteten wir in Übereinstimmung mit RUFF²⁸ ebenfalls nur ein einziges Signal³⁰. Nach Angaben von RUFF spaltet dieses bei -43°C in zwei Signale gleicher Intensität auf; dieses Muster legt eine Struktur **B** nahe. Folglich findet auch bei dieser Verbindung ein Gruppenaustausch statt. Die Koaleszenztemperatur liegt bei **2** offenbar bei höherer Temperatur als bei $\text{ClAl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$. Im Gegensatz dazu fanden wir für dimeres $\text{HAl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ zwei nicht äquivalente exo- und endocyclische Dimethylaminogruppen. Dies legt für diese Hydrido-Verbindung eine stabile Struktur analog **B** nahe. Nach diesen Ergebnissen scheinen sterische Faktoren die Dynamik der Verbindungen $\{\text{XM}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) stärker zu beeinflussen als induktive Effekte, denn man hätte wohl für die Chloride inertere Systeme erwartet für das Hydrid.

IR-Spektren

Die IR-Spektren von **1** und **2** registrierten wir im Bereich von $4000\text{--}350/\text{cm}$. Zum Vergleich sind in der Tab. II noch die Bandenmaxima der IR-Spektren von $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $\text{ClAl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $\text{Cl}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$, die wie **1** und **2** ebenfalls über N-Brücken dimerisieren, aufgeführt.

Tab. II. IR-Spektren von Tris(dimethylamino)alan und -gallan, Bis(dimethylamino)chloralan und -gallan sowie von Dimethylaminodichloralan (in 1/cm). Die Spektren wurden als Nujol- bzw. Hostafion-Emulsionen aufgenommen.

$\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	$\text{Ga}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	$\text{ClAl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	$\text{ClGa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^a$	$\text{Cl}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2^a$
2933 (ms)	2933 m	—		
2874 Sch	2874 Sch			
2817 st	2825 st			
2770 st	2770 st			
1481 Sch	1473 Sch			
1464 st	1464 st			
1443 m	1441 m	1410 ms		1404 m
	1416 s			
1264 st	1256 st	1275 st	1276 st	
1232 m	1229 m	1236 st	1242 mst	1230 st
	1174 st	1166 Sch	1189 st	1174 mst
1159 st	1160 m	1150 st	1138 st	
1114 st	1126 st	1112 st	1125 Sch, st	1104 st
1070 st	1065 st	1072 st	1079 m	
1038 st	1038 st	1034 st	1046 st	1010 st
967 st, b	969 st	982 st, b	982 st	976 st
	959 st			
900 st	—	890 st	906 st	887 st, b
	859 st	824 m	818 m	807 st
670 st		660 st		
619 st		614 m		
	559 m	590 st		
547 st	536 s	550 st, b		
526 m	501 m			
	370 m	478 st		

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, b = breit.

^a Diese Spektren wurden nur im Bereich von 1500–600/cm mit einem Perkin-Elmer Infracord-Spektrometer registriert. Die Bandenlagen sind daher nicht genauer als $\pm 5/\text{cm}$.

Die vollständigen IR-Spektren der drei Dimethylaminoalane hat EHRlich³¹ für KBr-Presslinge mitgeteilt. Im Vergleich mit unseren Daten ergeben sich insbesondere für $\text{Cl}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$ aber auch für die beiden anderen Verbindungen signifikante Unterschiede, teils in der Lage, teils in der Zahl der Banden. Es ist u. E. nicht auszuschließen, daß diese Diskrepanz darauf zurückzuführen ist, daß im KBr-Pressling nicht mehr die dimeren Moleküle sondern Dimethylaminochloroaluminate vorliegen.

Im Bereich 3000–950/cm, d. h. im Bereich der CH_3 -Valenz-, Scheren-, Rocking- sowie der NC_2 -Valenz- und Deformationsschwingungen ergibt sich für die beiden zum Vergleich anstehenden Verbindungspaare sowohl bezüglich der Lage wie der Bandenintensität eine befriedigende Übereinstimmung. Daher darf man für beide analoge Strukturen annehmen.

Bei den Alan-Derivaten treten intensive Banden um 900/cm auf, die bei **1** und **2** fehlen; gleiches gilt für jene bei 670–614/cm. Sie müssen somit direkt oder indirekt mit Schwingungen des Metallatoms zu tun haben. Für die Verbindung $\text{Al}_3(\text{CH}_3)_6[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{H}$ ordnete man ν_{as} , AlN bei

553 und $\nu_{\text{s}}\text{AlN}$ bei 539/cm zu^{32, 33}. Dieser Bereich wurde auch für die AlN-Ring-Schwingungen in $[(\text{CH}_3)_2\text{Al-NHCH}_3]_3$ (579, 460/cm³⁴) vorgeschlagen. Für die Verbindung $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ sollte man sowohl für die terminalen wie brückenständigen Dimethylaminogruppen AlN-Valenz-Schwingungen in diesem Bereich erwarten, wobei die AlN-Ringschwingungen langwelliger als die der exocyclischen AlN-Schwingungen liegen sollten. Unter Zugrundelegen eines Moleküls der Symmetrie D_{2h} für den Al_2N_6 -Gerüstteil sind zwei IR-aktive Schwingungen für die exocyclischen AlN-Bindungen (ν_8 , ν_{16}) sowie zwei, die hauptsächlich mit endocyclischen AlN-Schwingungen verbunden sind (ν_{16} , ν_{17}), zu erwarten. Die Banden bei 670, 619 bzw. 547 und 526/cm im IR-Spektrum von $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ würden dem gerecht. Für $\text{ClAl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ergibt sich dann die Zuordnung 660 und 614/cm für die AlN-Valenzschwingungen der beiden endständigen Dimethylaminogruppen, sowie 590/cm für die Al_2N_2 -Ringschwingungen. Die Bande bei 478/cm könnte von einer AlCl-Schwingung herrühren. Jedoch ist anzunehmen, daß νAlCl mit $\nu\text{AlN}(\text{term.})$ schwach koppelt. Dement-

sprechend hätte man für terminale GaN-Schwingungen die Banden bei 559/536 cm^{-1} und für die Ringschwingungen die Bande bei 370 cm^{-1} zuzuordnen. Diese Zuordnung beruht zum einen auf dem Vergleich der IR-Spektren der beiden Tris(dimethylamino)derivate zum anderen auf ν_{GaN} bei 350 cm^{-1} für $\text{Ga}(\text{NCSH})_4^-$ ³⁵ und 505 cm^{-1} ³⁶ für Addukte von $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ mit Diaminen.

Die vorliegende kleine Studie zeigt, daß die Chemie von **1** der des $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ sehr ähnlich ist. Gleiches gilt sicher auch für die Dimethylamino-chlor-Verbindungen $\text{Cl}_{3-n}\text{M}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ ³¹. Dies ist eine Konsequenz der analogen Strukturchemie, Eigenschaften und ähnlicher Bindungsverhältnisse, die sich z. B. in ähnlichen physikalischen Daten niederschlagen. (Als Beleg dienen z. B. die Schmelzpunkte: $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ Schmp. 88–89 °C³¹; **1**: 90–92 °C; $\text{ClAl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$: Schmp. 59–60 °C³¹; **2**: 60–61 °C. Aufgrund der wenig unterschiedlichen 1.–3. Ionisierungsenergien von Al und Ga und der nicht allzu stark differierenden Kovalenzradien ist dies nicht unerwartet.

Beschreibung der Versuche

Die Untersuchungen erfolgten unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel in Reinstickstoff-Atmosphäre. Alle Geräte wurden wegen der beträchtlichen Hydrolyseempfindlichkeit der Produkte vor Gebrauch ausgeheizt. Der Hydrid-Wasserstoff von Verbindungen wurde durch Hydrolyse als H_2 mit einer Toepler-Pumpe in einer konventionellen Hochvakuumapparatur bestimmt. Gallium ließ sich komplexometrisch erfassen. Zur Stickstoffbestimmung diente die Kjeldahl-Methode, Chlorid wurde potentiometrisch erfaßt.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Perkin-Elmer-IR-Spektrometer 225; ^1H -NMR-Spektren registrierte ein VARIAN A 60-Gerät. Molmassen bestimmten wir kryoskopisch in Benzol nach Beckmann.

GaCl_3 erhielten wir aus den Elementen³⁷, $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ entstand bei der Umsetzung äquimolarer Mengen LiC_4H_9 in Hexan mit $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$, $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ resultierte aus NaNH_2 und $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in Benzol³⁸.

Tris(bis(trimethylsilyl)amino)gallan (**3**)

26 g $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ wurden in 250 ml Äther gelöst. In die mit Trockeneis/Methanol gekühlte Lösung tropften im Laufe einer Stunde unter kräftigem Rühren 8,2 g GaCl_3 in 50 ml Äther hinzu. Dann wurde aufgetaut und die Suspension 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Vom leicht gelblichen Unlöslichen (es enthielt 138,5 mmol Cl^- , ber. 139,5) wurde abgefrittet und der Äther vom Filtrat ver-

jagt. Dabei blieb ein gelbbraunes, zähes Produkt zurück, das sich in 250 ml Pentan nicht vollständig löste. Nach Klären der Lösung wurde etwa auf $\frac{1}{3}$ tel des Volumens eingengt, die Lösung auf –20 °C gekühlt und die ausgeschiedenen, leicht gelblich gefärbten Kristalle mit einer Kühlfritte abgetrennt. Umkristallisieren aus Pentan erbrachte 4,1 g **3** (16%) in Form farbloser Nadeln, die bis 300 °C nicht schmolzen²⁰. **3** war in Benzol, Äther, Tetrahydrofuran und Pentan gut löslich. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte in Cyclohexan ein einziges scharfes Signal bei –0,05 ppm (ext. TMS).

$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{GaN}_3\text{Si}_6$ (550,9)

Ber. C 39,25 H 9,88 Ga 12,66,

Gef. C 37,79 H 9,46 Ga 12,3.

Mol.-masse: Gef. 532.

Tris(dimethylamino)gallan (**1**)

a) In 195 mmol LiC_4H_9 in 200 ml *n*-Hexan, verdünnt mit 500 ml Äther, wurde $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ im Überschuß (~300 mmol) unter Eiskühlung einge-leitet. Dabei fiel $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ aus. Die zunächst gel-artige zäh werdende Mischung wurde gegen Ende der Umsetzung wieder dünnflüssiger. Durch Erhitzen unter Rückfluß und im N_2 -Strom ließ sich das überschüssige Dimethylamin vertreiben. Zur mit Eis/Kochsalz gekühlten Suspension, die heftig gerührt wurde, fügte man im Verlaufe von 1 Std. 11,5 g GaCl_3 in 50 ml Äther. Das Gemisch wurde anschließend 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die danach vorliegende sehr feinteilige Suspension ließ sich nicht mit einer G3- oder G4-Fritte auftrennen. Durch Sedimentieren bzw. Zentrifugieren wurde eine klare Lösung erhalten. Vom Unlöslichen entfernte man durch Aufkochen mit 200 ml Äther lösliche Anteile. Der Rückstand enthielt das gesamte Chlorid (gef. 197 mmol, ber. 195). Nach Entfernen der Lösungsmittel lag ein hochviskoses Öl vor. In 30 ml Pentan aufgenommen schied die Lösung bei –78 °C 2,9 g (20%) reines **1** vom Schmp. 90–92 °C ab.

1 ist in aprotischen organischen Lösungsmitteln gut bis sehr gut löslich. Beim Versuch der Sublimation bei 10^{-2} Torr zersetzte sich **1** bei 120–130 °C Ölbadtemperatur.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{GaN}_3$ (202,0)

Ber. Ga 34,52 N 20,81,

Gef. Ga 34,10 N 21,0.

Molmasse: Gef. 397.

b) 5,0 g $\text{LiGa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (20 mmol) wurden in 200 ml Äther gelöst. Unter Rühren tropfte im Verlauf von ~20 Min. eine Lösung von 1,2 g GaCl_3 (6,8 mmol) hinzu. Nach 4 stdg. Rückflußkochen ließ sich unlösliches LiCl abfritzen (G3). Aus dem Filtrat wurden wie unter a) beschrieben 3,2 g **1** (59%) isoliert. NMR- und IR-Spektrum waren mit dem obigen Produkt identisch; Mischschmelzpunkt 90–92 °C. Ber. N 20,81%, Gef. N 20,2%.

Bis(dimethylamino)chlorgallan (2)

a) In Analogie zur Darstellung von **1** nach a) brachte man 76 mmol $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ mit 6,7 g GaCl_3 (38 mmol) in Äther zur Reaktion. Im Unlöslichen fanden sich 80 mmol Cl^- . Aus der Ätherlösung wurden farblose Kristalle erhalten. Nach zweimaligem Umlösen aus Pentan betrug die Ausbeute an **2** 1,9 g (26%). Schmp. 60–61 °C. Die sehr hydrolyseempfindliche Verbindung löste sich in Benzol, Pentan, Hexan, Äther. In Pentan war sie in der Kälte nur mäßig gut löslich.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{ClGaN}_2$ (193,3)

Ber. Cl 18,34 Ga 36,06 N 14,49,
Gef. Cl 18,35 Ga 36,5 N 13,6.

Molmasse: Gef. 404.

b) 2,5 g **1** wurden mit 1,2 g GaCl_3 versetzt. Beim Durchmischen der feinkristallinen Verbindungen setzte bereits eine exotherme Reaktion ein. Es bildete sich eine klare Schmelze. Diese wurde unter Rühren etwa 1 Std. bei 90 °C gehalten. Umkristallisieren des erstarrten Schmelzkuchens³⁹ aus *n*-Pentan brachte 1,3 g **2** (36%) vom Schmp. 59–60 °C.

(Gef. Cl 18,3 Ga 34,7 N 14,4).

Lithium-tetrakis(dimethylamino)gallat

Zu einer Suspension von 225 mmol $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ in ~500 ml Äther/100 ml Hexan tropfte man bei –10 °C unter kräftigem Rühren eine Lösung von 9 g GaCl_3 (45 mmol) in 60 ml Äther. Nach Entfernen des Unlöslichen ließ sich aus dem Filtrat ein sehr viskoses Öl isolieren, das sich aber weder aus Ben-

zol noch aus Pentan zur Kristallisation bringen ließ, und nach Ausweis des ^1H -NMR-Spektrums hartnäckig wenig Äther festhielt. Durch langes Trocknen im Hochvak. resultierte ein Produkt wachssähnlicher Konsistenz.

Ausbeute: 6,3 g (55%)

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{GaLiN}_4$ (253,0)

Ber. Ga 27,56 Li 2,74 N 22,15,
Gef. Ga 26,1 Li 2,6 N 21,2.

Tris(dimethylaminothiocarbamoylthio)gallan

0,67 g **1** wurden in 30 ml Pentan gelöst und bei –60 °C mit 2 ml CS_2 versetzt. Die dabei entstehende Suspension wurde nach dem Auftauen noch 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das feste Produkt löste sich gut in CH_2Cl_2 . Nach Versetzen dieser Lösung mit Pentan bis zur einsetzenden Kristallisation ließen sich 620 mg (45%) $\text{Ga}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_3$ isolieren. Die Verbindung zersetzt sich etwa bei 160 °C.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{GaN}_3\text{S}_6$ (430,4)

Ber. Ga 16,20 N 9,76 S 44,70,
Gef. Ga 16,8 N 9,9 S 43,9.

Molmasse: Gef. 435 in HCBBr_3 .

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG für die Unterstützung dieser Arbeit. Dank gilt auch Frau H. SCHELL und Herrn F. GEYER für die Aufnahme der IR- und NMR-Spektren.

¹ Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg durchgeführt, vgl. Dissertation P. KONRAD, Univ. Marburg 1968.

² Die Struktur dieser „Addukte“ ist noch nicht in allen Fällen geklärt. Neben Verbindungen mit koordinativen N–Al- und N–Ga-Bindungen existieren auch ionisch aufgebaute.

³ J. K. RUFF, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1798, 2836 [1961].

⁴ R. J. BROTHERTON und H. STEINBERG, Organoboron Chemistry, J. Wiley-Interscience, New York 1966.

⁵ K. NIEDENZU und J. W. DAWSON, Boron-Nitrogen Compounds, Springer Verlag, Heidelberg 1965.

⁶ H. NÖTH und E. WIBERG, Fortschr. Chem. Forsch. **8**, 323 [1967].

⁷ G. E. COATES, J. Chem. Soc. **1951**, 2003.

⁸ N. N. GREENWOOD, E. J. F. ROSS und A. STORR, J. Chem. Soc. A **1966**, 706.

⁹ A. STORR, J. Chem. Soc. A **1968**, 2605.

¹⁰ W. HARRISON, A. STORR und J. TROTTER, Chem. Commun. **1971**, 1101; J. Chem. Soc. Dalton **1972**, 1554.

¹¹ A. STORR und A. D. PENLAND, J. Chem. Soc. A **1971**, 1237.

¹² A. STORR, B. S. THOMAS und A. D. PENLAND, J. Chem. Soc. Dalton **1972**, 326.

¹³ H. BÜRGER, J. CICHON, U. GOETZE, U. WANNAGAT und H. J. WISMAR, J. Organomet. Chem. **33**, 1 [1971].

¹⁴ Vorversuche, die bei 34–60 °C durchgeführt wurden, lieferten bei $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ -Überschuß neben Metall im wesentlichen (50–70%) nur $(\text{CH}_3)_2\text{NGaH}_2$.

¹⁵ Diese ist weniger auf ungenügende Umsetzung zurückzuführen, sondern auf beträchtliche Verluste beim Umkristallisieren und die Tendenz der Dimethylaminochlorgallane zur Komplexbildung.

¹⁶ Unveröffentlichte Versuche von HÖNIGSCHMID-GROSSICH, Universität München, 1958.

¹⁷ a) A. E. FINHOLT, A. C. BOND (Jr.) und H. I. SCHLESINGER, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1199 [1947]; b) J. K. RUFF und M. F. HAWTHORNE, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 335 [1961].

¹⁸ R. G. BEACH und E. C. ASHBY, Inorg. Chem. **10**, 1888 [1971].

¹⁹ Bezüglich der Stellung von Al und Ga in dieser Reihe erlauben die bisher vorliegenden Befunde keine genauere Angabe. Quantitative Untersuchungen unter Einfluß der Indium- und Thallium-Verbindungen wären auch in Hinblick auf die Assoziation und Stärke der R_2N -Brücken von großem Interesse.

²⁰ Unsere Proben waren offenbar nicht so rein wie die unter¹³ beschriebenen (Schmp. 187 °C, Zers. 195 °C), denn beim langsamen Aufheizen beobachteten wir

- keinen Schmelzpunkt sondern nur eine über 160 °C beginnende Zersetzung. NMR-spektroskopisch enthielten unsere Proben keine erkennbaren Verunreinigungen.
- ²¹ Nach demselben Verfahren dürfte auch $\text{Cl}_2\text{GaN}(\text{CH}_3)_2$ zugänglich sein, wie ein Vorversuch belegt.
- ²² Nach unseren Untersuchungen¹ reagiert auch $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ mit CS_2 zu monomerem $\text{Al}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_3$. ²⁷Al-NMR-Untersuchungen (unveröffentlichte Ergebnisse von H. NÖTH und P. WOLFGARDT) belegen die Hexakoordination des Aluminiums zweifelsfrei. Wegen der engen Verwandtschaft zwischen Aluminium und Gallium sollte daher eine analoge Koordination in der Ga-Verbindung gegeben sein (siehe auch²³).
- ²³ In $\text{In}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_3$ scharen sich 6 S-Atome um das Indium: P. J. HAUSEN, J. BORDNER und A. F. SCHREINER, *Inorg. Chem.* **12**, 1347 [1973].
- ²⁴ G. M. SHELDRIK und W. S. SHELDRIK, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2279.
- ²⁵ K. WADE, B. K. WYATT und R. SNAITH, *J. Inorg. Nucl. Chem. Letters* **9**, 311 [1970].
- ²⁶ R. SNAITH, K. WADE und B. K. WYATT, *Inorg. und Chem.* **6**, 311 [1970].
- ²⁷ I. GEISLER, Diplomarbeit, Univers. Marburg 1967.
- ²⁸ Dieser Strukturvorschlag geht auf J. K. RUFF, *Development in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Editor Ch. B. COLBURN, **1**, 470 [1966], zurück, der erstmals über das ¹H-NMR-Spektrum von $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ berichtet (ohne $\delta^1\text{H}$ -Daten).
- ²⁹ Zum Zeitpunkt der hier beschriebenen Untersuchungen konnten wir temperatur-abhängige ¹H-NMR-Spektren nicht registrieren.
- ³⁰ In Benzollösung ist die Halbhöhenbreite dieses ¹H-Signals etwa 3 mal so groß als in CHCl_3 . Mit 3 Hz liegt es knapp außerhalb der Signalbreite (≥ 2 Hz), die Austausch ausschließt³¹. Möglicherweise wird in CHCl_3 die dichlor-verbrückte Struktur durch $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{HCCl}_3$ -Wechselwirkungen stabilisiert.
- ³¹ R. EHRLICH, *Inorg. Chem.* **9**, 146 [1970].
- ³² J. D. GLORE, R. E. HALL und E. P. SCHRAM, *Inorg. Chem.* **11**, 550 [1972].
- ³³ J. D. GLORE und E. P. SCHRAM, *Inorg. Chem.* **11**, 1532 [1972].
- ³⁴ K. J. ALFORD, K. GOSLING und J. D. SMITH, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 2203.
- ³⁵ L. M. MIKHEEVA, L. N. AUERMANN, A. I. TARASOVA und L. N. KOMISSAROVA, *J. Inorg. Khim.* **16**, 1126 [1971].
- ³⁶ A. STORR und B. S. THOMAS, *Canad. J. Chem.* **48**, 3667 [1970].
- ³⁷ LECOQ DE BOISBAUDRAN, *C. R. Acad. Sci.* **93**, 294, 329 [1881].
- ³⁸ C. R. KRÜGER und H. NIEDERPRÜM, *Inorganic Synthesis* **8**, 15 [1966].
- ³⁹ Dieser besteht praktisch nur aus **2**.