Darstellung von (Trimethylsilylmethyl)gallium-Verbindungen

Preparation of (Trimethylsilylmethyl)gallium Compounds

Klaus-Dieter Fuhrmann und Friedo Huber*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund,
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Z. Naturforsch. **35b**, 1376–1377 (1980); eingegangen am 15. Juli 1980

Preparation, Tris(trimethylsilylmethyl)gallium, (Trimethylsilylmethyl)gallium Compounds, Iodomethyldiethylgallium, Triphenylphosphine Complexes

(Me_3SiCH_2)₃Ga, a monomer in benzene solution and a rather weak Lewis acid, was prepared from GaCl_3 and $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ in Et_2O ($\text{Me} = \text{CH}_3$, $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$). $\text{Et}_2\text{GaCH}_2\text{I}$, obtained from Et_2GaI and CH_2N_2 , reacts with Me_3SiMgCl in Et_2O to give a solution of $\text{Et}_2\text{GaCH}_2\text{SiMe}_3$. This compound and PPh_3 form the more stable complex $\text{Et}_2\text{GaCH}_2\text{SiMe}_3 \cdot \text{PPh}_3$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), which can be isolated.

Im Rahmen von Arbeiten über α -substituierte Organogalliumverbindungen versuchten wir Tris-(trimethylsilylmethyl)gallium darzustellen, das sich früheren Synthesebemühungen [1, 2] entzog. Tris-(trimethylsilylmethyl)aluminium [1] und die analoge Indiumverbindung [2] hatten sich hingegen – durch Umsetzung von Al/Hg mit (Me_3SiCH_2)₂Hg ($\text{Me} = \text{CH}_3$) bzw. von InCl_3 mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ – gewinnen lassen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese von (Me_3SiCH_2)₃Ga (**1**) gelang durch Umsetzung von GaCl_3 und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ [3] in Diethylether als Lösungsmittel im Molverhältnis von etwa 1:3,5. **1** ließ sich durch Vakuumdestillation des Reaktionsrückstandes bei 68 °C (10^{-2} Torr) als farblose, luft- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit abtrennen. Es liegt auf Grund osmometrischer Molmassebestimmungen in Benzol monomer vor. Die IR-Daten, die denen der analogen In-Verbindungen [2] weitgehend entsprechen, lassen sich ebenfalls mit der Vorstellung einer monomeren Verbindung in Einklang bringen. Die Ramanbande bei 509 cm^{-1} (502 cm^{-1} bei der analogen Al-Verbindung [1]) ist der symmetrischen GaC_3 -Skelettschwingung [4] zuzuordnen; sie tritt im IR-Spektrum nicht auf, wie es bei planarer Anordnung zu erwarten ist. Im Massenspektrum zeigte sich bei 331 der Molekülpeak; im übrigen war das Fragmentierungsschema mit dem des (Me_3SiCH_2)₃In [2] vergleichbar.

Die an einer benzolischen Lösung von **1** gemessenen ^1H -NMR-Signale der Ga- CH_2 -Si bzw. CH_3 -Si-

Gruppierung lagen bei $\tau = 9,58$ bzw. $9,72\text{ ppm}$ (Signale der CH_2 -Protonen der entsprechenden Al- bzw. In-Verbindung: $10,22\text{ ppm}$, in Toluol [1] bzw. $9,98\text{ ppm}$, in CH_2Cl_2 [2]). Das CH_2 -Signal ist in Lösungen in Tetrahydrofuran ($9,92\text{ ppm}$) und Acetonitril ($10,58\text{ ppm}$) deutlich zu höherem Feld verschoben, was wir auf Adduktbildung zurückführen. Tatsächlich schieden sich aus einer Lösung von **1** in Acetonitril nach einigen Tagen farblose zersetzliche Nadeln (Schmp. $69\text{--}77\text{ }^\circ\text{C}$) ab, die in den üblichen Lösungsmitteln schwerlöslich waren. Die Analysendaten waren uneinheitlich. Addukte von **1** und Tetrahydrofuran oder Diethylether konnten nicht isoliert werden; bei Versuchen, überschüssiges Lösungsmittel im Vakuum abzutrennen, blieb stets nur **1** zurück. Bei Umsetzungen von Ph_3P und **1** in Substanz konnten wir ebensowenig wie in Lösung ein beständiges Addukt isolieren. Aus diesen Beobachtungen läßt sich ableiten, daß **1** nur eine relativ schwache Lewis-Säure gegenüber den obigen O-, N- und P-Basen ist.

Eine Ursache für die geringe Lewis-Säure-Aktivität von **1** kann in der Raumerfüllung der Me_3SiCH_2 -Gruppen gesehen werden. Um dies zu überprüfen, versuchten wir ein (Trimethylsilylmethyl)galliumderivat herzustellen, in dem die Ga-Umgebung räumlich weniger beansprucht ist. Wir konnten $\text{Et}_2\text{GaCH}_2\text{SiMe}_3$ (**2**, $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) aus Me_3SiMgCl und $\text{Et}_2\text{GaCH}_2\text{I}$ in Diethyletherlösung gewinnen. $\text{Et}_2\text{GaCH}_2\text{I}$, welches wie **2** bisher noch nicht beschrieben worden war, synthetisierten wir aus Et_2GaI und Diazomethan in Toluol. **2** zersetzte sich bei den Versuchen, diese Verbindung in Substanz zu isolieren. Bei Zugabe von Ph_3P ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) zu der etherischen Lösung von **2** schieden sich Kristalle

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Friedo Huber.

von $\text{Et}_2\text{GaCH}_2\text{SiMe}_3 \cdot \text{PPh}_3$ (**3**) aus. Der Lewis-Säure-Charakter von **2** ist folglich weit stärker ausgeprägt als der von **1**. **3** war auch weit weniger luft- und hydrolyseempfindlich als **2** oder **1**. Rasche und vollständige Hydrolyse vollzog sich erst in siedendem Wasser oder nach Zugabe von Säure. **3** schmolz erst oberhalb von 162 °C (unter Zersetzung). Im IR-Spektrum traten Ga-C-Schwingung bei 525, Ga-P-Schwingungen bei 495 bzw. 325 cm^{-1} und Si-C-Schwingung bei 695 cm^{-1} auf. ^1H -NMR-Signale des in CDCl_3 gelösten Adduktes zeigen sich bei $\tau = 9,03$ (CH_3CH_2), 9,57 (CH_3CH_2), 10,00 (Me_3SiCH_2 und Me_3SiCH_2 , überlagert) und 3,28 ppm (C_6H_5).

Experimentelles

Die Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die Schwingungsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrographen 457 bzw. einem Coderg Laser-Raman-Spektrometer PHO, die NMR-Spektren mit einem Varian A 60-Gerät aufgenommen. Die Ga-Bestimmungen erfolgten komplexometrisch.

a) $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Ga}$

Unter Argon wurde eine Lösung von 7,3 g (41,5 mmol) GaCl_3 in 50 ml Ether innerhalb von 3 h zu 115 ml einer 1,3 M Lösung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ [3] in Ether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluß und weiter 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildete sich eine weiße, pastenartige Masse. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels destillierte aus dem Rückstand bei 68 °C (10^{-2} Torr) eine farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 10 g (74% d. Th.). Analyse: Ga, gef. 20,86%, ber. 21,4%. Molmassenbestimmung (osmometrisch, in Benzol): gef. 312 (Molalität, auf monomeres **1** bezogen, 0,0107), 316 (0,0115), 348 (0,0129); ber. 331.

IR (Reines **1** zwischen CsBr-Platten): 2940 (vs), 2890 (vs), 2820 (s), 1925 (w), 1855 (w), 1610 (m), 1440 (w), 1400 (w), 1355 (w), 1290 (w), 1245 (vs), 995 (m), 895 (m), 835 (vs), 755 (vs), 730 (vs), 685 (s), 615 (w), 575 (m), 490 (ms), 410 (w), 325 (w).

Raman (Reines **1** in Röhrchen): 2962 (s, sh), 2906 (vs), 1413 (w, br), 1355 (w), 1265 (w), 1253 (w), 990 (w, br), 955 (w, br), 855 (w, br), 830 (w, br), 745 (w), 723 (w), 689 (m), 615 (vs), 509 (s), 230 (m), 180 (w), 165 (m), 120 (m).

Massenspektrum (70 eV; in Klammern: relative Häufigkeit in %): 331(1), P; 315(3), P-Me; 243(100), P*; 227(3), P*-CH₃; 171(22), P**; 155(2), P*-Me₄Si;

99(48), Me₂Ga⁺; 73(81), Me₃Si⁺; 69(3), Ga (P*: P-CH₂SiMe₃; P**: P*-CH₂SiMe₂).

b) Lösung von $\text{Et}_2\text{GaCH}_2\text{I}$

Zu einer Lösung von 2,1 g (10 mmol) Et_2GaI in 50 ml Toluol (oder Diethylether, Pentan, Anisol, THF oder Dioxan), der etwa 1 mg Cu(I)-chlorid zugesetzt worden war, wurde innerhalb von 1 h bei -78 °C eine auf -50 °C vorgekühlte Lösung von 10 mmol Diazomethan in Ether zugetropft. Es wurde bei -78 °C gerührt, bis die zunächst gelbe Farbe der Reaktionslösung unter N₂-Entwicklung verschwunden war. (Trat keine vollständige Entfärbung ein, so wurden einige Tropfen Et_3Ga zugegeben.)

Zugabe von 2-Ethylhexanol zur ausreagierten Lösung ergab CH_3I neben Ethan. Umsetzung mit $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ führte zur Ausscheidung von LiI; das Filtrat lieferte nach Zugabe von 2-Ethylhexanol Ethan und *n*-Pentan (Nachweis jeweils durch GC).

c) Lösung von $\text{Et}_2\text{GaCH}_2\text{SiMe}_3$

Eine nach b) gewonnene Lösung von $\text{Et}_2\text{GaCH}_2\text{I}$ in Toluol wurde bei -78 °C innerhalb von 2 h mit einer Lösung von 10 mmol Me_3SiMgCl [3] in Ether versetzt. Nach Evakuieren wurde innerhalb von 4 h durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur Ether abgedampft. Dann wurde die trübe Lösung filtriert (G4-Fritte) und der farblose Niederschlag 3-mal mit je 20 ml Pentan gewaschen.

Umsetzung der Lösung mit einem 2-Ethylhexanol/Wasser-Gemisch unter leichtem Erwärmen führte zur Entwicklung von Ethan und Me_4Si .

d) $\text{Et}_2\text{GaCH}_2\text{SiMe}_3 \cdot \text{PPh}_3$ (**3**)

Zu einem nach c) gewonnenen Filtrat wurde eine Lösung von 2,6 g (10 mmol) Ph_3P in 50 ml Diethylether zugetropft. Nach Abkühlen auf -30 °C schieden sich in wenigen Stunden Kristalle aus, die abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wurden. Schmp. (Zers.) > 162 °C.

Ausbeute 3,9 g (82% d. Th.). Analyse: Ga (gef./ber.) 72,83/73,12%; C 66,01/65,44%.

Beim leichten Erwärmen hydrolysierte **3** in 2-Ethylhexanol sehr langsam, in verd. Salzsäure rasch zu Ethan und Me_4Si .

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Zusatz bei der Korrektur: $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Ga}$ wurde kürzlich unabhängig von uns von O. T. Beachley (Jv.) u. R. G. Simmons, Inorg. Chem. **19**, 1021 (1980) beschrieben.

[1] J. Z. Nyathi, J. M. Ressler u. J. D. Smith, J. Organomet. Chem. **70**, 35 (1974).

[2] O. T. Beachley (Jr.) u. R. N. Rusinko, Inorg. Chem. **18**, 1966 (1979).

[3] F. C. Whitmore u. L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. **68**, 481 (1946).

[4] J. R. Hall, L. A. Woodward u. E. A. V. Ebsworth, Spectrochim. Acta **20**, 1249 (1964).