

Fritz Schindler und Hubert Schmidbaur

## Koordinationsverbindungen von Metallalkylen mit Trimethylaminoxid, Trimethylphosphinoxid und Dimethylsulfoxid<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 26. Mai 1967)

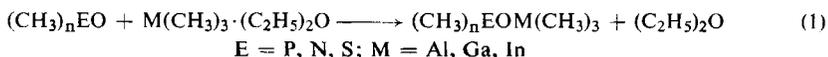
Trimethylaluminium, -gallium und -indium bilden mit Trimethylphosphinoxid, -aminoxid und Dimethylsulfoxid stabile, destillierbare 1:1-Addukte in fast quantitativer Ausbeute. Kernresonanz- und infrarotspektroskopische Untersuchungen sichern Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen.

Die Ergebnisse früherer Untersuchungen über Koordinationsverbindungen von Aluminiumtrialkylen mit Trialkylphosphinoxiden<sup>2,3)</sup> ließen Arbeiten an analogen Verbindungen mit Gallium- und Indiumtrialkylen erfolversprechend erscheinen. Eine Ausweitung dieses Themenbereichs auf Derivate des Trimethylaminoxids und Dimethylsulfoxids sollte zusätzliche neue Aspekte hinsichtlich der relativen Donatorstärke dieser Reaktionskomponenten und bezüglich der Abstufung der Stabilität der Komplexe ergeben.

### Darstellung und Eigenschaften

Die gesuchten Koordinationsverbindungen erhält man durch Umsetzung der Trimethylmetall-Ätherate mit Trimethylphosphinoxid, -aminoxid und Dimethylsulfoxid in absolutem Benzol. Die exotherme Reaktion läuft schon bei Raumtemperatur rasch und vollständig ab; der koordinativ am Metallatom gebundene Äther wird hierbei quantitativ durch die eingesetzte, offenbar stärkere Lewis-Base verdrängt.

Nach der allgemeinen Gleichung



erhält man die Addukte in hohen Ausbeuten. Ihre physikalischen Konstanten sind in Tab. I aufgeführt.

Die Verbindungen bilden bei Normalbedingungen durchwegs farblose Kristalle bzw. Flüssigkeiten, die sich in polaren oder polarisierbaren protoneninaktiven Lösungsmitteln, wie z. B. Äther oder Benzol, gut lösen. In benzolischer Lösung zeigen sie stets einfaches Molekulargewicht. — Ihre Reaktivität ist naturgemäß gegenüber der der reinen Metallalkyle erheblich geringer. Die Addukte sind an der Luft nicht mehr

1) Auszugsweise vorgetragen am 14. 4. 1967 auf der Westdeutschen Chemiedozententagung in Saarbrücken.

2) F. Schindler, H. Schmidbaur und G. Jonas, Angew. Chem. 77, 170 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 153 (1965).

3) F. Schindler, H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber. 98, 3345 (1965).

Tab. 1. Schmelz- und Siedepunkte der dargestellten Addukte

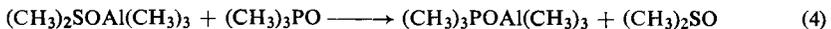
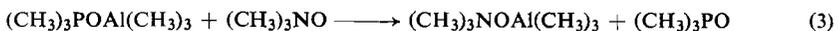
Nr.	Formel	Schmp.	Sdp./1 Torr
1	$(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3^{2,3)}$	+ 89°	117°
2	$(\text{CH}_3)_3\text{POGa}(\text{CH}_3)_3$	+ 19°	95°
3	$(\text{CH}_3)_3\text{POIn}(\text{CH}_3)_3$	+ 34°	88°
4	$(\text{CH}_3)_3\text{NOAl}(\text{CH}_3)_3$	+ 102°	142°
5	$(\text{CH}_3)_3\text{NOGa}(\text{CH}_3)_3$	+ 77°	120°
6	$(\text{CH}_3)_3\text{NOIn}(\text{CH}_3)_3$	+ 66°	124°
7	$(\text{CH}_3)_2\text{SOAl}(\text{CH}_3)_3$	+ 48°	108°
8	$(\text{CH}_3)_2\text{SOGa}(\text{CH}_3)_3$	+ 16°	68°
9	$(\text{CH}_3)_2\text{SOIn}(\text{CH}_3)_3$	- 2°	74°

selbstentzündlich und zersetzen sich dort erst allmählich. Selbstverständlich ist die Reaktivität der *Aluminium*-Verbindungen innerhalb der Reihen mit Aluminium, Gallium und Indium am größten. Bei gleichbleibendem Metallalkyl-Anteil nimmt die Reaktionsfähigkeit vom Trimethylaminoxid- über das Trimethylphosphinoxid- zum Dimethylsulfoxid-Addukt zu. — Auch gegenüber thermischer Beanspruchung sind die Verbindungen unerwartet stabil. Erst ab etwa 170° tritt Zersetzung des Metallalkyl-Anteils unter Abspaltung von Methan ein<sup>4)</sup>. Eine im Prinzip denkbare Oxydation des Metallalkyl-Anteils im Sinne von



konnten wir bei den *methyl*substituierten Addukten nie beobachten. Bei der Umsetzung von Trimethylaminoxid mit Triäthylaluminium ereignete sich jedoch beim Destillationsversuch eine äußerst heftige Explosion, für die wohl eine Reaktion im Sinne von Gl. (2) verantwortlich zu machen ist. Ähnliche Beobachtungen machten inzwischen auch *Köster* und *Morita*<sup>5)</sup>. Diese Autoren stellten aber fest, daß eine derartige Reduktion des Trimethylaminoxids bei Verwendung von Alkyl-Bor-Verbindungen rasch und quantitativ zur Freisetzung von Trimethylamin führt. Damit ist sogar ein Verfahren zur quantitativen Analyse von Trialkylaminoxid- bzw. von Alkylbor-Verbindungen gegeben<sup>5)</sup>.

Die Abstufung der Donatorstärke der eingesetzten Lewis-Basen läßt sich sehr schön durch Verdrängungsreaktionen nachstehenden Typs veranschaulichen:

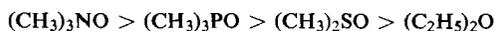


Durch vorsichtige Vakuumsublimation bzw. -destillation sind die Reaktionsprodukte gut zu trennen. — Letztlich ist auch die in Gl. (1) aufgeführte Darstellungsreaktion der Addukte eine Verdrängungsreaktion dieses Typs. Das Äthermolekül ist hierbei die schwächste Lewis-Base, die durch alle anderen eingesetzten Nichtmetalloxide aus der Koordination mit dem Akzeptormetallatom verdrängt wird. — Es er-

<sup>4)</sup> F. Schindler, unveröffentl. Versuche.

<sup>5)</sup> R. Köster und Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. 704, 70 (1967).

gibt sich hieraus folgende Abstufung in der Donatorstärke der hier zur Diskussion stehenden Lewis-Basen:



Diese Reihenfolge gilt für alle drei Metallalkyle, obwohl diese sicher Säuren unterschiedlicher „Härte“ darstellen. Die Stabilität der Komplexe mit den verwendeten, ausnahmslos recht „harten“ Basen zeigt, daß neben  $\text{AlR}_3$ - auch  $\text{GaR}_3$ - und  $\text{InR}_3$ -Verbindungen noch zu den „harten“ Lewis-Säuren zu zählen sind<sup>6)</sup>.

### Protonenresonanzspektren

Die chemischen Verschiebungen der Gallium- und Indium-Verbindungen konnten in üblicher Weise in Tetrachlorkohlenstofflösung gegen Tetramethylsilan als inneren Standard bestimmt werden (Tab. 2). Im Falle der Aluminium-Verbindungen war dies nicht möglich, da hier Reaktion mit dem Lösungsmittel und Zersetzung eintrat. Deshalb nahmen wir die Spektren der Aluminium-Verbindungen in benzolischer Lösung bei stets gleichbleibenden molaren Konzentrationen gegen Cyclohexan als inneren Standard auf. Die so gewonnenen Daten sind selbstverständlich nicht mit den chemischen Verschiebungen der Gallium- und Indium-Verbindungen vergleichbar und daher mit eigenen Vergleichswerten in einer gesonderten Tabelle (Tab. 3) aufgeführt. — Anzahl und Flächenverhältnisse der Signale entsprachen in allen Fällen den Erwartungen.

Die Signale der nichtmetallständigen wie auch die der metallständigen Methylgruppen der Adduktmoleküle weisen innerhalb der Reihe Phosphor—Schwefel—Stickstoff bzw. Aluminium—Gallium—Indium eine ständige Verschiebung nach niedrigeren

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Addukte und einiger Vergleichssubstanzen (alle Angaben in Hz bei 60 MHz; Verschiebungen in  $\text{CCl}_4$  gegen int. TMS; Kopplungen in Reinsubstanz bzw. in Benzol)

Verbindung	$\delta\text{CH}_3\text{E}$	$\delta\text{CH}_3\text{M}$	$J(^1\text{H}^{13}\text{CE})$	$J(^1\text{H}^{13}\text{CM})$	$J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$
$(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$ (1)	—a)	—a)	127.0	108.5	13.50
$(\text{CH}_3)_3\text{POGa}(\text{CH}_3)_3$ (2)	—95	+43	128.0	117.5	13.30
$(\text{CH}_3)_3\text{POIn}(\text{CH}_3)_3$ (3)	—93	+38	127.5	124.0	13.25
$(\text{CH}_3)_3\text{NOAl}(\text{CH}_3)_3$ (4)	—a)	—a)	—b)	—b)	—
$(\text{CH}_3)_3\text{NOGa}(\text{CH}_3)_3$ (5)	—199	+43.5	142.5	117.0	—
$(\text{CH}_3)_3\text{NOIn}(\text{CH}_3)_3$ (6)	—198	+38.5	141.0	123.5	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SOAl}(\text{CH}_3)_3$ (7)	—a)	—a)	140.0	108.5	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SOGa}(\text{CH}_3)_3$ (8)	—161.5	+37	140.5	119.0	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SOIn}(\text{CH}_3)_3$ (9)	—160	+30	139.5	123.0	—
$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	—85.0	—	129 <sup>7)</sup>	—	13.00
$(\text{CH}_3)_3\text{NO}$	—187.5	—	143 <sup>7)</sup>	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	—153	—	138 <sup>7)</sup>	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{Al} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—a)	—	109.0	—
$(\text{CH}_3)_3\text{Ga} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—a)	—	118.5	—
$(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—a)	—	125.0	—

a) Reaktion mit  $\text{CCl}_4$ . b) Löslichkeit zu gering.

6) R. G. Pearson und J. Songstad, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1827 (1967), und dort zitierte Literatur.

7) P. Haake, W. B. Miller und D. A. Tyssee, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3577 (1964).

Tab. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten einiger Trimethylaluminium-Addukte und Vergleichssubstanzen (alle Werte in Hz; Konz. 2.35 Mol-% in Benzol gegen Cyclohexan als int. Standard)

Verbindung	$\delta\text{CH}_3\text{E}$	$\delta\text{CH}_3\text{M}$
<b>1</b>	+42.0	+107.0
<b>4</b>	-55.0	+106.5
<b>7</b>	-9.0	+105.0
$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	+28.0	-
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	-24.5	-
$(\text{CH}_3)_3\text{Al}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	-	+112.0

Feldern auf, die annähernd in gleichem Ausmaß wie die für die Methylsignale der Komponenten erfolgt. Das gleiche gilt auch für die zugehörigen Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H}^{13}\text{C})$ .

Für bindungstheoretische Überlegungen kommt den Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H}^{13}\text{C})$  für die Protonen der nichtmetallständigen Methylgruppen und in erhöhtem Ausmaß den Kopplungen  $J(^1\text{H-C-}^{31}\text{P})$  für die Phosphinoxid-Addukte eine gewisse Bedeutung zu. Bei der Adduktbildung ist zu erwarten, daß die Größe dieser Kopplungskonstanten beim Übergang von Aluminium über Gallium nach Indium ständig abnimmt. Dies kann man tatsächlich bei den  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten beobachten. Dieser Effekt wirkt sich für die  $^{13}\text{C}$ -Kopplungen aber offensichtlich nicht mehr stark genug aus. Man bewegt sich hier bereits im Bereich der Fehlergrenzen des verwendeten NMR-Geräts. — Der Verlauf der  $^1\text{H-C-}^{31}\text{P}$ -Kopplungen verdeutlicht erneut<sup>8)</sup> die Abstufung der Akzeptorstärke der Metallalkyle im Sinne von  $\text{R}_3\text{Al} > \text{R}_3\text{Ga} > \text{R}_3\text{In}$ .

### Infrarotspektren

In den Infrarotspektren der Verbindungen ist besonders die Nichtmetall-Sauerstoff-Valenzschwingung von Interesse. Es wurde von verschiedenen Autoren am Trimethylphosphinoxid<sup>9)</sup> und Dimethylsulfoxid<sup>10)</sup> festgestellt, daß mit einer Adduktbildung am Sauerstoffatom eine Erniedrigung der PO- bzw. der SO-Valenzschwingungsfrequenz einhergeht. Diese Verschiebung nach niedrigeren Frequenzen wurde im Sinne einer Abnahme der PO- und SO-Bindungsordnung bei Beteiligung des Sauerstoffatoms an einer koordinativen Bindung interpretiert.

Unsere Ergebnisse stimmen im Falle der Addukte des Trimethylphosphinoxids und des Dimethylsulfoxids mit diesen Befunden überein: Hier erfahren die Maxima der Nichtmetall-Sauerstoff-Valenzschwingung eine deutliche Verschiebung nach niedrigeren Frequenzen ( $\nu_{\text{SO}}$  für  $(\text{CH}_3)_2\text{SO} = 1040/\text{cm}$ ;  $\nu_{\text{PO}}$  für  $(\text{CH}_3)_3\text{PO} = 1174/\text{cm}$ ). Für die Trimethylaminoxid-Verbindungen beobachtet man hingegen diesen Effekt nicht ( $\nu_{\text{NO}}$  für  $(\text{CH}_3)_3\text{NO} = 940/\text{cm}$ ): Hier bleiben die Frequenzen gleich oder nehmen sogar geringfügig zu. Eine Erklärung dieses Phänomens mit einer unterschiedlichen Ordnung der Nichtmetall-Sauerstoff-Bindung ist nur mit Vorbehalt möglich.

<sup>8)</sup> H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. **100**, 1000 (1967).

<sup>9)</sup> E. Lindner, R. Lehner und H. Scheer, Chem. Ber. **100**, 1331 (1967), und dort zitierte Literatur.

<sup>10)</sup> F. A. Cotton, R. Francis und W. D. Horrocks jr., J. physic. Chem. **64**, 1534 (1960).

Trimethylphosphinoxid und Dimethylsulfoxid sind, wie auch kürzlich wieder aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen geschlossen wurde<sup>7)</sup>, als  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{O}$  bzw.  $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$  — also mit Doppelbindungen — zu formulieren, während Trimethylaminoxid am treffendsten wohl durch die polare Formel  $(\text{CH}_3)_3\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{O}}$  wiedergegeben wird. Zu ähnlichen Resultaten kam ein japanischer Autor bei der IR-spektroskopischen Untersuchung von Trimethylaminoxid-Metallhalogenid-Komplexen<sup>11)</sup>.

Aus dem Gesagten ergibt sich zwanglos, daß den Phosphinoxid-Addukten und Sulfoxid-Addukten am besten die 1.2-dipolare Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\overset{\oplus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{M}}(\text{CH}_3)_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\overset{\oplus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{M}}(\text{CH}_3)_3$  gerecht wird, während den Aminoxid-Verbindungen wohl vorwiegend die 1.3-dipolare Struktur  $(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{M}}(\text{CH}_3)_3$  zukommt. Im ersteren Fall ist zu einem gewissen Grade auch eine Beteiligung der 1.3-Dipolform  $(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{P}}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{M}}(\text{CH}_3)_3$  denkbar.

Die Zuordnung der übrigen Banden wurde durch einschlägige Arbeiten anderer Autoren<sup>9-15)</sup> sowie durch umfangreiche eigene IR-spektroskopische Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen<sup>8,16)</sup> weitgehend ermöglicht.

Obwohl im Falle der *Phosphinoxid-Addukte* (Tab. 4) die sonst recht charakteristische  $\delta\text{CH}_3\text{M}$ -Schwingung zum Teil durch die PO-Valenzschwingung überlagert wird, war sie stets noch als Schulter erkennbar. Es folgen die beiden sehr typischen  $\rho\text{CH}_3\text{P}$ -Schwingungen hoher Intensität und eine mittelstarke bis starke Bande für die  $\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$ -Schwingung. Die Zuordnung erfolgte hier nach *Goubeau* und *Berger*<sup>12)</sup>. Für die anschließende breite Absorption im Bereich von 700/cm ist wohl hauptsächlich die  $\rho\text{CH}_3\text{M}$ -Schwingung verantwortlich zu machen. Klar identifizierbar ist auch die stark massenabhängige asymm.  $\text{MC}_3$ -Valenzschwingung, während die Zuordnung der zugehörigen symm. Schwingung dagegen noch recht unsicher ist. Eine im Falle der Aluminium-Verbindung bei 445/cm auftretende mittelstarke Bande kann, aufgrund der Arbeiten von *Wartenberg*<sup>13)</sup> und *Lindner*<sup>9)</sup> mit einer gewissen Berechtigung der symm. MOP-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die jeweils bei etwa 350/cm auftretende mittelstarke bis starke Bande ist einer C—P—O-Deformationsschwingung zuzuschreiben.

Für die Analyse des *Trimethylaminoxid*-Anteils der Verbindungen 4—6 (Tab. 5) verwendeten wir die schon erwähnte japanische Arbeit<sup>11)</sup>. Hier sind die  $\rho\text{CH}_3\text{N}$ - und  $\delta\text{CH}_3\text{M}$ -Schwingungen klar nebeneinander erkennbar und auch die Zuordnung der  $\nu_{\text{as}}\text{NC}_3$ -, der  $\rho\text{CH}_3\text{M}$ - und der  $\nu_{\text{as}}\text{MC}_3$ -Banden scheint gesichert. Problematisch sind jeweils die Lagen der symm.  $\text{MC}_3$ - und  $\text{MON}$ -Valenzschwingungen, während die Zuordnung der  $\delta\text{C—N—O}$ - und  $\delta\text{C—N—C}$ -Bandenzüge als zweifelsfrei gelten darf.

*Dimethylsulfoxid* wurde infrarotspektroskopisch bereits intensiv untersucht<sup>14,15)</sup>. Mit Hilfe dieser Arbeiten versuchten wir, die Spektren der Addukte 7—9 zu diskutieren (Tab. 6). Auch hier waren die  $\text{CH}_3$ -Metall-Deformationsschwingungen sowie die  $\rho\text{CH}_3\text{S}$ -Schwingungen klar erkennbar. Auffallend war in den Spektren eine äußerst breite Absorptionsbande im Bereich von 700/cm, für die wohl eine Überlagerung von  $\rho\text{CH}_3\text{M}$ ,  $\nu_s$  und  $\nu_{\text{as}}\text{SC}_2$  verantwortlich zu machen ist. Charakteristisch waren auch hier die massenabhängigen Banden für die asymm.

11) *Shigeo Kida*, Bull. chem. Soc. Japan **36**, 712 (1963), C. A. **59**, 4679 (1963).

12) *J. Goubeau* und *W. Berger*, Z. anorg. Chem. **304**, 147 (1960).

13) *E. W. Wartenberg* und *J. Goubeau*, Z. anorg. Chem. **329**, 269 (1964).

14) *A. D. Salonen*, Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A **6**, Nr. 67, 1 (1961), C. A. **55**, 20624 (1961).

15) *W. K. Horrocks jr.* und *F. A. Cotton*, Spectrochim. Acta [London] **17**, 134 (1961).

16) *H. Schmidbaur* und *F. Schindler*, Chem. Ber. **99**, 2178 (1966), und dort zitierte Literatur.

Tab. 4. IR-Daten der Verbindungen 1–3 (in  $\text{cm}^{-1}$ )

$(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$ (1)	$(\text{CH}_3)_3\text{POGa}(\text{CH}_3)_3$ (2)	$(\text{CH}_3)_3\text{POIn}(\text{CH}_3)_3$ (3)	Zuordnung
1175 Sch	1295 sst	1298 sst	$\delta_s \text{CH}_3\text{P}$
1155 sst	1180 st	1175 Sch	$\delta \text{CH}_3\text{M}$
1055 Sch	1150 Sch	1142 sst	$\nu_{\text{as}}\text{P}-\text{O}-\text{M}$
948 sst	1135 sst		
875 Sch	1058 s	1033 m	
863 sst	1010 Sch		
780 s	942 sst	940 sst	$\rho \text{CH}_3\text{P}$
760 m	857 sst	853 sst	
695 sst	750 m	745 st	$\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$
675 Sch	733 Sch	680 sst	$\rho \text{CH}_3\text{M}$
	722 sst	665 Sch	
	668 s		
	645 s	620 Sch	
	570 Sch		
612 st	545 Sch	515 Sch	$\nu_{\text{as}}\text{MC}_3$
	540 sst	475 sst	
	510 s	455 Sch	
570 Sch			
520 st	401 st	385 st	$\nu_s \text{M}-\text{O}-\text{P}$
445 m			$\delta \text{C}-\text{P}-\text{O}$
348 m	358 st	357 st	
	319 s	314 s	

Tab. 5. IR-Daten der Verbindungen 4–6 (in  $\text{cm}^{-1}$ )

$(\text{CH}_3)_3\text{NOAl}(\text{CH}_3)_3$ (4)	$(\text{CH}_3)_3\text{NOGa}(\text{CH}_3)_3$ (5)	$(\text{CH}_3)_3\text{NOIn}(\text{CH}_3)_3$ (6)	Zuordnung
1265 Sch	1255 Sch		
1245 st	1238 st	1238 st	$\rho \text{CH}_3\text{N}$
1168 sst	1175 sst	1138 st	$\delta \text{CH}_3\text{M}$
	1168 Sch	1133 Sch	
1122 s	1118 s	1118 s	
1085 s			
1055 s	1033 s	1035 s	
970 sst	948 s	950 Sch	
946 m	940 sst	943 sst	$\nu_{\text{as}}\text{N}-\text{O}-\text{M}$
		900 Sch	
830 Sch	850 Sch		
770 st	760 s	765 st	$\nu_{\text{as}}\text{NC}_3$
690 sst	733 Sch	682 sst	$\rho \text{CH}_3\text{M}$
668 Sch	720 sst	668 Sch	
	663 m	635 s	
	645 m	625 Sch	
		590 Sch	
615 sst	548 Sch	470 sst	$\nu_{\text{as}}\text{MC}_3$
	532 sst		
570 st			
518 m	398 m	391 m	
480 st	505 st	527 st	
	473 st	478 Sch	$\delta \text{C}-\text{N}-\text{O}$
403 m			$\nu_s \text{M}-\text{O}-\text{N} (?)$
377 m	379 m	377 m	$\delta \text{C}-\text{N}-\text{C}$

Tab. 6. IR-Daten der Verbindungen 7–9 (in  $\text{cm}^{-1}$ )

$(\text{CH}_3)_2\text{SOAl}(\text{CH}_3)_3$ (7)	$(\text{CH}_3)_2\text{SOGa}(\text{CH}_3)_3$ (8)	$(\text{CH}_3)_2\text{SOIn}(\text{CH}_3)_3$ (9)	Zuordnung
1297 s 1258 s	1300 Sch	1298 Sch	$\delta_s\text{CH}_3\text{S}$
1175 sst	1182 sst 1145 Sch	1190 s 1180 s 1140 sst	$\delta\text{CH}_3\text{M}$
1055 Sch 1028 m 992 st 953 Sch 942 st 905 m 775 Sch 685 sst/b	1055 s 1024 Sch 995 sst 953 sst 938 Sch 902 m 725 sst 647 s 575 Sch 545 st 513 s	1055 Sch 1025 Sch 1000 sst 950 sst 930 s 897 m 688 sst 630 Sch 510 Sch 480 sst	$\nu_{\text{as}}\text{S}-\text{O}-\text{M}$  $\rho\text{CH}_3\text{S}$  $\rho\text{CH}_3\text{M}$ $+\nu_s$ u. $\nu_{\text{as}}\text{SC}_2$  $\nu_{\text{as}}\text{MC}_3$
522 st 485 st 332 st 326 st	425 st 392 s 336 st	407 st 336 st	$\nu_s\text{M}-\text{O}-\text{S}$ (?) $\delta_{\text{as}}\text{C}-\text{S}-\text{O}$

$\text{MC}_3$ -Valenzschwingungen, während eine eindeutige Zuordnung der symm.  $\text{MC}_3$ - sowie der symm.  $\text{MOS}$ -Valenzschwingungen nicht gelang. Die sehr lagekonstante starke Bande im fernem Infrarot bei etwa  $335/\text{cm}$  konnte als  $\delta_{\text{as}}\text{CSO}$ -Schwingung identifiziert werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung eines Forschungsstipendiums an F. S. sowie für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer.

## Beschreibung der Versuche

**Ausgangsmaterialien:** Trimethylphosphinoxid wurde durch Umsetzung von Phosphoroxidchlorid mit äther. Grignard-Lösung in guten Ausbeuten dargestellt<sup>17)</sup> und durch Vakuumsublimation gereinigt. Trimethylaminoxid erhielten wir durch Oxydation einer wäßr. Trimethylaminlösung mit Perhydrol. Das so erhaltene Trimethylaminoxid-dihydrat wurde durch mehrfache Sublimation i. Ölpumpenvak. entwässert. — Käufliches Dimethylsulfoxid wurde mehrmals i. Vak. von frisch gebrochenem Bariumoxid abdestilliert. — Die Darstellung der Trimethylmetall-Ätherate erfolgte durch Umsetzung der Metallhalogenide mit stöchiometrischen Mengen einer äther. Methylithium-Lösung von bekanntem Gehalt. — Das als Lösungsmittel verwendete absol. Benzol wurde in einer Umlaufapparatur über Lithiumaluminiumhydrid vorrätig gehalten und daraus frisch destilliert und stickstoffgesätt. entnommen.

**Umsetzungen:** Das Arbeiten mit den Metallalkylen erforderte strengsten Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit. Die verwendeten Apparaturen wurden stets vorher ausgeflammt, evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. — Die Darstellung der Addukte erfolgte gemäß nachstehender allgemeiner Vorschrift; Ansätze und Ausbeuten sind in Tab. 7 wiedergegeben (Schmpp. und Sdpp. s. Tab. 1).

<sup>17)</sup> A. B. Burg und W. Mc Kee, J. Amer. chem. Soc. 73, 4590 (1951).

Das *Nichtmetalloxid* wird in einem Zweihalskolben unter Stickstoff in absol. Benzol unter magnetischem Rühren suspendiert bzw. gelöst und innerhalb von 30 Min. mit einer absol. benzol. Lösung eines geringen Überschusses an *Trimethylmetall-Ätherat* tropfenweise versetzt. Die schwach exotherme Reaktion wird durch halbstdg. Kochen unter Rückfluß beendet, das Lösungsmittel nebst Äther und unverbrauchtem Trimethylmetall-Ätherat i. Ölpumpenvak. abgezogen und der Rückstand destilliert.

Tab. 7. Ansätze zur Darstellung der Addukte 1–9

Nr.	Trimethylmetall-Ätherat		Nichtmetalloxid		Benzol ccm	Ausb. <sup>a)</sup>	
	g	mMol	g	mMol		g	%
1	2.98 b)	20.4	1.16	12.6	30	1.82	88
2	5.63 c)	27.7	2.20	23.9	35	4.60	93
3	3.62 d)	15.9	1.20	13.0	30	2.99	92
4	8.75 b)	60.0	4.07	54.2	40	6.59	83
5	4.10 c)	20.2	1.27	16.9	25	2.92	91
6	6.44 d)	28.2	1.86	24.7	30	5.70	96
7	5.22 b)	35.7	2.52	32.3	35	4.35	90
8	5.70 c)	28.0	1.95	25.0	30	3.76	78
9	4.89 d)	21.5	1.51	19.4	30	3.39	76

<sup>a)</sup> Die Ausbeuten sind stets auf das Nichtmetalloxid bezogen.

<sup>b)</sup>  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 \cdot 1 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

<sup>c)</sup>  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot 1.2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

<sup>d)</sup>  $\text{In}(\text{CH}_3)_3 \cdot 0.9 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

*Verdrängungsreaktionen:* 1.20 g (7.3 mMol) *Trimethylphosphinoxid-Trimethylaluminium-Addukt (1)* wurden in 20 ccm absol. Benzol gelöst und mit 0.55 g (7.3 mMol) *Trimethylaminoxid* versetzt. Nach einstdg. Kochen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. abgezogen und der Rückstand vorsichtig sublimiert. Bis zu 80° Badtemp. sublimierten 0.77 g (7.1 mMol) farblose Kristalle, die durch Schmp. und Misch-Schmp. als *Trimethylphosphinoxid* identifiziert wurden. Der Rückstand destillierte bei 144°/1 Torr; die farblose kristalline Masse (1.0 g = 6.9 mMol) war mit dem *Trimethylaminoxid-Trimethylaluminium-Addukt (4)* identisch (Schmp., Misch-Schmp., NMR-Spektrum).

Die entsprechende Reaktion von *Trimethylphosphinoxid* mit *Dimethylsulfoxid-Trimethylaluminium-Addukt (7)* nach Gl. (4) wurde nicht quantitativ durchgeführt. Die Umsetzungsprodukte wurden jedoch mit Hilfe von Schmp., Misch-Schmp. und NMR-Spektrum eindeutig als *Dimethylsulfoxid* bzw. **I** charakterisiert.

*Analysen und Mol.-Gewichte:* Zur Bestimmung des Metallgehalts wurde eine Probe der Substanz in etwas Benzol gelöst und dann vorsichtig mit Methanol und anschließend mit Wasser und konz. Salzsäure versetzt. Nach halbstdg. Kochen neutralisierte man und bestimmte Aluminium, Gallium und Indium komplexometrisch nach *Schwarzenbach*. — Während die durch Verbrennungsanalyse ermittelten Stickstoffwerte den Ansprüchen genügten, führten die C,H-Analysen — in zwei verschiedenen Laboratorien — besonders im Falle der Aluminiumverbindungen zu unzuverlässigen Werten; in Tab. 8 sind daher nur befriedigende Resultate mit aufgeführt. — Die Bestimmung der Mol.-Gewichte erfolgte kryoskopisch, im Falle von **4** ebullioskopisch, in Benzol.

Tab. 8. Analysen und Mol.-Gewichte der Addukte

	Summenformel	Mol.-Gew.	M	C	H	N
1	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> AlOP	Ber.	164.2	16.45		—
		Gef.	188	16.53		—
2	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> GaOP	Ber.	206.9	33.70	34.83	8.77
		Gef.	219	33.38	34.90	8.30
3	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> InOP	Ber.	252.0	45.56	28.60	7.20
		Gef.	265	46.33	29.87	7.46
4	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> AlNO	Ber.	147.2	18.34		9.51
		Gef.	149 <sup>a)</sup>	17.98		9.42
5	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> GaNO	Ber.	190.0	36.70	37.93	9.56
		Gef.	193	36.52	37.91	9.29
6	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> InNO	Ber.	235.0	48.85	30.67	7.72
		Gef.	247	48.76	30.05	7.54
7	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> AlOS	Ber.	150.2	17.98		—
		Gef.	158	17.94		—
8	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> GaOS	Ber.	192.7	36.17		—
		Gef.	190	35.52		—
9	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> InOS	Ber.	237.9	48.26		—
		Gef.	236	47.88		—

<sup>a)</sup> Ebullioskopisch.

*Spektren:* Die Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in CCl<sub>4</sub> bzw. Benzol erfolgte mit dem Gerät Varian A 60 bei 60 MHz und 35° (innerer Standard Tetramethylsilan bzw. Cyclohexan). Alle chemischen Verschiebungen und Kopplungen sind in Hz angegeben; negative Vorzeichen gelten für niedrigere Feldstärken, bezogen auf den Standard.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer-Spektrometer Modell 337 im Bereich von 1300–400/cm aufgenommen. Für den langwelligen Bereich wurde das Gerät Nr. 221 der gleichen Firma verwendet. Flüssigkeiten wurden kapillar, Festsubstanzen fein in Nujol verrieben zwischen KBr- bzw. CsBr-Scheiben vermessen.

[234/67]