

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

110. Jahrg. Nr. 2

S. 383 – 798

Donator-Acceptorkomplexe von Trimethylaluminium, -gallium und -indium mit Chalkogenid-Ionen

Karl-Heinz von Dahlen und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn,
Lahnberge, D-3550 Marburg/L.

Eingegangen am 29. April 1976

Die Chalkogenid-Ionen $O^{2\ominus}$, $S^{2\ominus}$ und $Se^{2\ominus}$ (X) bilden als Cäsium- bzw. Kaliumsalze mit überschüssigem Trimethylaluminium, -gallium bzw. -indium Komplexe des Typs $[X(ElMe_3)_4]^{2\ominus}$ (1a, b, 2a–c, 3a–c). Nach den Schwingungsspektren sind die Chalkogenid-Ionen tetraedrisch von den Metallatomen Al, Ga bzw. In umgeben, die ihrerseits über Methylgruppen verbrückt sind. Das Raman-Spektrum des Trimethylindiums wird mitgeteilt.

Donor-Acceptor Complexes of Trimethylaluminium, -gallium, and -indium with Chalcogen Ions

The chalcogen ions $O^{2\ominus}$, $S^{2\ominus}$, and $Se^{2\ominus}$ (X) in their caesium or potassium salts react with excess trimethylaluminium, -gallium, and -indium to form complexes of the type $[X(ElMe_3)_4]^{2\ominus}$ (1a, b, 2a–c, 3a–c). According to the vibrational spectra, the chalcogen ions are surrounded tetrahedrally by the metal atoms, which themselves are bridged by methyl groups. The Raman spectrum of trimethylindium is reported.

Das komplexchemische Verhalten von Halogenid-Ionen gegenüber den als Acceptor-molekülen fungierenden Trialkylmetallverbindungen von Aluminium und Gallium ist durch auffällige strukturelle Unterschiede zwischen Fluorokomplexen und den übrigen Halogenokomplexen geprägt. Während das Fluorid-Ion zur Ausbildung gestreckter Metall-F-Metall-Brücken neigt, wie es die Beispiele $K[(C_2H_5)_3Al-F-Al(C_2H_5)_3]$ ¹⁾ und das über Fluorbrücken polymerisierte Anion von $K[(CH_3)_3GaF]$ ²⁾ zeigen, bilden Chlorid und Bromid gewinkelte Brücken der lokalen Symmetrie C_{2v} , z. B. in dem Komplex $N(CH_3)_4\{[(CH_3)_3Ga]_2Cl\}$ ²⁾. Es erschien nun von Interesse, wie sich die durch die größere negative Ladung der Chalkogenid-Ionen $O^{2\ominus}$, $S^{2\ominus}$ und $Se^{2\ominus}$ bedingte stärkere Polari-

¹⁾ G. Allegra und G. Perego, Acta Crystallogr. 16, 185 (1963).

²⁾ I. L. Wilson und K. Dehnicke, J. Organomet. Chem. 67, 229 (1974).

2.1. Das Raman-Spektrum von Trimethylindium

Wegen der extremen Empfindlichkeit des Präparats konnten wir kein zuverlässiges IR-Spektrum erhalten; die Informationen beschränken sich daher auf das Raman-Spektrum (Abb. 1, Tab. 1). Dieses weist gegenüber dem Spektrum des geschmolzenen Trimethylindiums Abweichungen besonders im Bereich der In–C-Valenzschwingungen auf. Hier lassen sich vier Banden bei 513, 499, 494 und 467 cm^{-1} feststellen, während es in der Schmelze nur zwei Streulinien bei 495 (A_1') und 467 (E') sind⁴⁾. Da die Kristallstruktur des Trimethylindiums tetramere Einheiten aufweist, in denen die Indiumatome die Ecken eines verzerrten Tetraeders besetzen, während vier Methylgruppen ebenfalls verzerrt tetraedrisch angeordnet sind und als Methylbrücken fungieren⁵⁾, liegt es nahe, die längstwellige In–C-Valenzschwingung des Festkörperspektrums bei 467 cm^{-1} einer Brückenvalenzschwingung zuzuordnen. Ihre Energiedifferenz zu den In–C-Valenzschwingungen mit terminalem Charakter (im Mittel 502 cm^{-1}) ist zwar geringer als im Fall des dimeren Trimethylaluminiums³⁾, doch ist die Asymmetrie der In–C–In-Brücke zu berücksichtigen, deren In–C-Abstände 3.2 Å bzw. 2.2 Å betragen⁵⁾. Somit läßt sich nur eine In–C-Valenzschwingung mit Brückencharakter erwarten, die dem kurzen In–C-Abstand entspricht.

Über die Anordnung der terminalen CH_3 -Gruppen besteht noch keine Klarheit, doch kann vermutet werden, daß diese eine verzerrt tetraedrische Umgebung der Indiumatome

Tab. 1. Raman-Spektrum von polykristallinem $[(\text{CH}_3)_3\text{In}]_4$

cm^{-1}	Int. ^{a)}	Zuordnung	cm^{-1}	Int. ^{a)}	Zuordnung
2990	s	} νCH_3	513	m	} νInC (terminal)
2918	m		499	st	
1450	ss, br	$\delta_{as}\text{CH}_3$	494	sst	} νInC (Brücke)
1190	s	} $\delta_s\text{CH}_3$ (terminal)	467	sst	
1158	st		≈ 145	Sch	} δInC
1117	st		132	st	
1099	st	$\delta_s\text{CH}_3$ (Brücke)			
750	s, br	} ρCH_3			
625	s, br				

^{a)} sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter.

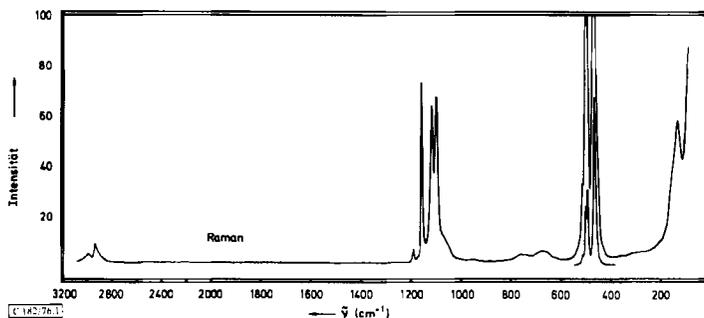


Abb. 1. Raman-Spektrum von polykristallinem Trimethylindium

vollenden. So lassen sich im Raman-Spektrum auch in der Region der CH_3 -Deformationen vier Raman-Banden gegenüber zwei in der Schmelze beobachten; sie entsprechen der Erwartung von Methylgruppen mit terminalem und brückenbildendem Charakter (s. Tab. 1).

2.2. Die Schwingungsspektren der Chalkogenokomplexe

Die Tabellen 2–4 enthalten die Werte der Bandenmaxima der IR- und Raman-Spektren der Komplexe **1a**–**3c** mit den Zuordnungsvorschlägen. Abb. 2 gibt als Beispiel das Schwingungsspektrum von **2b** wieder. Auffallendstes Merkmal aller Spektren ist ihre

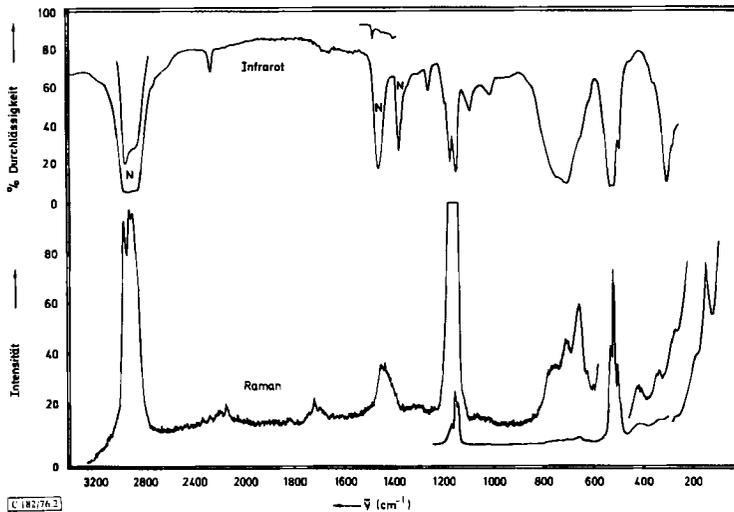


Abb. 2. Schwingungsspektrum von $\text{K}_2[\{(\text{CH}_3)_3\text{Ga}\}_4\text{S}]$ (**2b**)

Tab. 2. Schwingungsspektren der Komplexe **1a** und **1b**

$\text{Cs}_2[\{(\text{CH}_3)_3\text{Al}\}_4\text{O}]$ 1a		$\text{Cs}_2[\{(\text{CH}_3)_3\text{Ga}\}_4\text{O}]$ 1b		Zuordnung
IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	
	2983 m		2968 st	} $\nu_s, \nu_{as}\text{CH}_3$
2955 Sch	2931 st	2930 st	2930 st	
	2916 st	2890 Sch		
2910 m, br			2868 Sch	
2848 Sch		2855 Sch		
	2836 m		2844 m	} $\delta_{as}\text{CH}_3 + \rho\text{CH}_3$
2790 Sch		2820 m		
2270 s		2318 s		} $\delta_{as}\text{CH}_3$
	1445 m	1455 ss, br	1450 m, br	
1410 s				

Tab. 2 (Fortsetzung)

$\text{Cs}_2[\{(\text{CH}_3)_3\text{Al}\}_4\text{O}]$ 1a		$\text{Cs}_2[\{(\text{CH}_3)_3\text{Ga}\}_4\text{O}]$ 1b		Zuordnung
IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	
1190 Sch	1180 Sch	1190 Sch		} $\delta_s\text{CH}_3$ (Brücke)
1170 Sch	1160 st	1185 Sch	1182 sst	
1140 st	1152 s, br	1178 sst		} $\delta_s\text{CH}_3$ (terminal)
1060 s, br		1170 sst	1170 sst	
1005 m, br		1095 s		
943 s, br		1019 sst	1019 m	
920 s, br		938 s		} ρCH_3
830 Sch		907 m		
		800 Sch		} ρCH_3 (Brücke)
795 Sch		740 sst	755 s, br	
715 st	728 st	705 Sch		} ρCH_3 (Brücke)
		684 m		
655 Sch		630 s	670 s, br	} ρCH_3 (Brücke)
573 m				
		562 Sch		} νEiC (terminal)
	728 st	547 sst	544 st	
715 st		530 sst	531 sst	
	693 st			} νEiC (Brücke)
	600 Sch			
573 m	564 st		520 sst	} νEiC (Brücke)
555 m	549 st	504 m		
	529 m	455 st		} νEiC (Brücke)
			428 s, br	
490 m	492 st			} νasOEI_4
	431 s			
420 Sch	422 s			} δEiC
		359 m	352 s	
		332 Sch	330 Sch	} δEiC
390 m		318 m		
342 s				} δEiC
			310 Sch	
318 s				} δEiC
283 s	280 Sch	270 m	265 s	
	270 Sch		240 Sch	} δEiC
	250 Sch		222 s	
220 s	224 m		186 s	} δEiC
	200 m			
	155 Sch		161 s	} δEiC
	135 Sch		135 s	

Tab. 3. Schwingungsspektren der Komplexe 2a, 2b, 2c

$K_2[\{(CH_3)_2Al\}_4S]$ 2a		$K_2[\{(CH_3)_3Ga\}_4S]$ 2b		$K_2[\{(CH_3)_3In\}_4S]$ 2c		Zuordnung
IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	
2939 st		2935 st	2960 st	2938 st	2968 m	} $\nu_{as}CH_3$
	2932 st				2930 m	
2890 m	2890 st	2860 m	2918 st 2890 st	2890 st	2858 m	
2830 m	2823 st			2825 st		} $\delta_{as}CH_3 + \rho CH_3$
1491 ss		2259 s		2165 s		
	1438 s	1480 ss				} $\delta_{as}CH_3$
		1258 m	1440 m, br	1440 s, br 1150 Sch	1450 ss 1152 m 1142 m	
1198 Sch	1191 s			1135 m		} $\delta_s CH_3$ (Brücke)
1177 m	1170 Sch	1190 s				
1152 st	1150 st	1170 m	1170 s	1118 ss	1115 st	
	1142 Sch	1145 st	1143 m	1101 st	1104 m	} $\delta_s CH_3$ (terminal)
				1098 s		
800 s, br			760 m, br			} ρCH_3 (terminal)
725 sst	720 m, br	740 sst		735 Sch	740 s, br	
680 st		705 sst	705 m	718 st 665 st		

Tab. 3 (Fortsetzung)

$K_2[[(CH_3)_2Al]_4S]$ 2a		$K_2[[(CH_3)_2Ga]_4S]$ 2b		$K_2[[(CH_3)_2In]_4S]$ 2c		Zuordnung
IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	
630 s, br		650 Sch	655 m-st	625 Sch		} ρCH_3 (Brücke)
608 s		555 Sch		562 s		
700 st		530 st		468 sst		} $\nu_{as} EIC_2$ (terminal)
680 st	670 m	530 st	529 st	480 sst	479 sst	
	612 m					} $\nu_s EIC_2$ (terminal)
538 s	595 m	515 st	518 sst	480 sst	479 sst	
512 s	530 st	492 m	500 m	450 Sch	460 st	} νEIC (Brücke)
	516 st	445 Sch	420 m	400 Sch		
375 s	450 s					
	350 ss	355 Sch	335 m		340 s, br	
338 m		302 sst		312 s		} $\nu_{as} XEi_4$
	270 s	275 Sch	270 Sch	273 st	270 Sch	
	212 Sch			255 Sch		} δEIC
			185 Sch		222 s	
			140 m		150 m	
					115 m	

große Ähnlichkeit miteinander, die besonders im Bereich der Gerüstschwingungen aufschlußreich ist. Im Zusammenhang mit der gleichbleibenden Zusammensetzung von Oxid-, Sulfid- und Selenidkomplexen läßt dies den Schluß zu, daß die Komplexe einem einheitlichen und einem offenbar sehr begünstigten Strukturprinzip zuzuordnen sind.

Da alle vier Elektronenpaare der Chalkogenid-Ionen zur Bindungsbeziehung zu den Metallatomen der Acceptor-moleküle benutzt werden, läßt sich ein tetraedrisches Gerüst der komplexen Anionen folgern. Nach den Auswahlregeln gilt für Tetraedersymmetrie Alternativverbot für die Rassen A_1 und E , die nur im Raman-Spektrum auftreten dürfen. Hiermit befinden sich die Spektren im Einklang. Von besonderer Bedeutung für die Zuordnung der Spektren ist jedoch die Tatsache des Auftretens sowohl terminaler als auch brückengebundener Methylgruppen. Diese lassen sich durch Vergleich mit den hierfür charakteristischen CH_3 -Deformations- und den Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen von $[(\text{CH}_3)_3\text{Al}]_2$ ³⁾ und $[(\text{CH}_3)_3\text{In}]_4$ (s. o.), bei denen die spektroskopischen Verhältnisse zweifelsfrei geklärt sind, auch bei den Komplexen **1a–3c** identifizieren. Diese Beobachtungen führen zum Strukturvorschlag in Abb. 3.

In ihm besetzen die Metallatome die Tetraederpositionen; jedes Metallatom trägt zwei terminale Methylgruppen, während die dritte Methylgruppe über den durch drei Metallatome gebildeten Tetraederflächen mehrzentren-, d. h. brückengebunden ist. Solcherart gebundene CH_3 -Gruppen liegen auch im $[\text{CH}_3\text{Li}]_4$ ⁶⁾ und im $[\text{CH}_3\text{Na}]_4$ ⁷⁾ vor. Das in den Chalkogenokomplexen vorliegende Strukturprinzip läßt sich auch als dreifach entartete, dynamische Struktur verstehen, bei der jeweils zwei dimere Metall(CH_3)₃-Gruppen die einander gegenüberliegenden Würfelflächen kubanartig besetzen, was im zeitlichen Mittel zu einer Gleichbesetzung aller Würfelflächen und damit zur Symmetrie T_d führt. Es scheint, daß hiermit ein stabilisierender Energiegewinn verbunden ist, da eine Symmetriestörung, wie sie im Additionsprodukt von Methylselenid mit Trimethylaluminium $[\text{CH}_3-\text{Se}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}_3]^\ominus$ vorliegt, keine brückenbildenden Methylgruppen erkennen

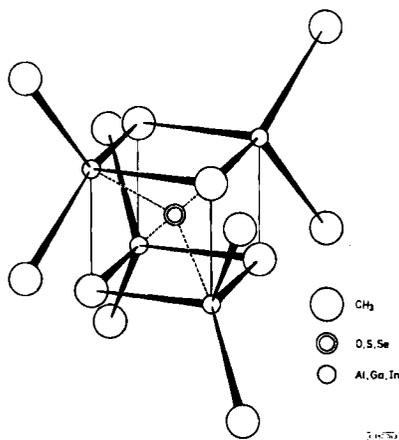


Abb. 3. Strukturvorschlag für die Komplexe **1a–3c**

⁶⁾ E. Weiss und G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **21**, 265 (1970).

⁷⁾ E. Weiss und G. Sauer mann, III. Internat. Symp. Metallorg. Chem., München 1967.

Tab. 4. Schwingungsspektren der Komplexe 3a, 3b, 3c

$K_2[\{(CH_3)_3Al\}_4Se]$ 3a		$K_2[\{(CH_3)_3Ga\}_4Se]^{a)}$ 3b		$K_2[\{(CH_3)_3In\}_4Se]$ 3c		Zuordnung
IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.		
	2982 m			2982 s		} $\nu_s, \nu_{as}CH_3$
2920 st	2950 m					
2878 m	2910 m	2930 st	2938 m	2930 m		}
		2870 m	2895 m	2870 s		
	2840 m	2840 m				} $\delta_{as} + \rho CH_3$
2810 m			2830 m			
2250 ss		2263 s	2165 s			} $\delta_{as}CH_3$
	1445 s, br	1450 s, br		1450 s, br		
1430 s, br		1264 m		1440 s, br		} $\delta_s CH_3$ (Brücke)
1255 ss		1206 Sch	1168 s	1178 s		
1192 Sch		1195 s	1150 s	1165 Sch		} $\delta_s CH_3$ (Brücke)
	1175 Sch	1180 Sch	1140 Sch			
1163 m		1171 st	1132 m	1157 m		} $\delta_s CH_3$ (terminal)
1146 st	1156 st	1161 m	1120 s	1128 st		
		1151 st	1102 m	1114 m		}
	1055 ss	1145 st	1098 m			
		1090 s, br	1010 ss			}
		1014 s				
850 s, br						} ρCH_3
810 Sch		765 Sch	752 Sch			
		750 Sch	718 st	720 ss, br		}
			695 Sch			
715 sst		712 st	665 st	650 s, br		} ρCH_3 (Brücke)
692 Sch		620 Sch	625 Sch			
670 Sch		605 Sch	560 Sch			}
665 Sch						
		543 st				} νGaC (terminal), ρCH_3 (Brücke)
715 sst	720 ss	535 sst	482 sst	481 sst		
692 Sch		521 Sch	476 sst			} νEIC (terminal)
	625 m, br					
602 s		512 Sch				}
592 Sch	590 s					
	538 st		460 sst	470 sst		} νEIC (Brücke)
520 s	490 s	498 st	450 sst			
	467 s					}
450 Sch	450 Sch					
		395 ss, br	396 Sch			}
	346 s	355 s, br				
	320 s			348 s		} δEIC
307 s	311 Sch		315 ss	309 ss		
285 Sch	270 Sch			290 ss		} $\nu_{as} SeEl_4$
260 m						
	222 Sch			270 ss		} δEIC
				224 s		

^{a)} Das Präparat zersetzt sich im Laser-Strahl, so daß kein Raman-Spektrum zu erhalten war.

läßt⁸⁾. Erwähnenswert ist, daß die Struktur des tetrameren Trimethylindiums⁵⁾ Verwandtschaft zu den Chalkogenokomplexen $[X\{E\text{I}(\text{CH}_3)_3\}_4]^{2\ominus}$ zeigt, bei denen die Tetraederlücke des $[(\text{CH}_3)_3\text{In}]_4$ durch das Chalkogenid-Ion besetzt ist.

Während mehrzentrenverknüpfte Strukturtypen unter Beteiligung von Trimethylaluminium und -indium nicht überraschen, da auch in den nichtkomplexen Spezies dieser Verbindungen verbrückende Methylgruppen auftreten, bilden die Komplexe des Trimethylgalliums **1b**, **2b** und **3b** die ersten Vertreter von Galliumalkylen mit Beteiligung von Methylgruppen mit Brückencharakter. Das bis heute noch nicht zufriedenstellend erklärbare Phänomen der ausnahmslos monomeren Beschaffenheit sämtlicher bekannter Triorganogalliumverbindungen könnte durch die hier vorgelegten Ergebnisse, wonach unter bestimmten elektronischen und sterischen Voraussetzungen Elektronenmangelstrukturen begünstigt werden, Anregungen erfahren. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch polymeres Dimethylmagnesium selbst bei einem ausreichenden Elektronen-Donatorangebot an der Ausbildung von methylverbrückten Strukturen festhält, die sogar auf diese Weise stabilisiert werden können⁹⁾.

Bei den Galliumkomplexen **1b**, **2b** und **3b** sind die Ga–C-Valenzschwingungen besonders aufschlußreich für die Zuordnungsfragen. So beobachtet man in den Raman-Spektren des Oxidkomplexes **1b** vier Ga–C-Valenzschwingungen bei 544, 531, 520 und 428 cm^{-1} , im Spektrum des Sulfidkomplexes **2b** sind es die Banden bei 529, 518, 500 und 420 cm^{-1} , von denen jeweils die energieärmste Schwingung Ga–C-Brückencharakter hat. Diese Bandensequenzen entsprechen zugleich völlig den Beobachtungen im Raman-Spektrum des tetrameren Trimethylindiums (s. Abschn. 2.1.).

Als Folge der polaren Bindungsbeziehung Chalkogen–Metall geben sich die Valenzschwingungen der Rassen A_1 und F_2 in den Raman-Spektren nur durch sehr schwache Streulinien zu erkennen, so daß ihre Zuordnung erschwert ist. Dagegen lassen sich die im IR-Effekt aktiven asymmetrischen Valenzschwingungen der Rasse F_2 als mittelstarke Banden auffinden. Ihre Frequenzlage ist stark von den Massen der beteiligten Chalkogenatome und der Metallatome abhängig. So verändert diese Schwingung ihre Lage von 390 cm^{-1} in **1a** nach 318 cm^{-1} in **1b** bei den Oxidkomplexen durch Austausch von Aluminium gegen Gallium, während bei den Sulfidkomplexen **2a**–**2c** die entsprechenden Absorptionsmaxima bei 338, 302 bzw. 273 cm^{-1} liegen. Bei den Selenidkomplexen läßt sich die F_2 -Schwingung nur für die Aluminiumverbindung **3a** (260 cm^{-1}) angeben, da die Schwingungen des Gallium- und des Indiumkomplexes außerhalb des von uns vermessenen Frequenzbereiches (bis 250 cm^{-1}) zu erwarten sind.

Weniger detaillierte Angaben lassen sich für den (1 : 2)-Komplex **4** machen, doch deuten auch hier die spektroskopischen Daten auf das Vorliegen von Methylbrücken hin¹⁰⁾. Für das komplexe Anion **4** ist dies nur durch Polymerisation zu erreichen; sie führt zu deutlichen Abweichungen von dem Schwingungsspektrum der mit dem Anion von **4** isoelektronischen Spezies $[\text{Cl}\{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3\}_2]^\ominus$, welche eine Inselstruktur bevorzugt²⁾.

Der Fonds der Deutschen Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeit in dankenswerter Weise.

⁸⁾ J. L. Atwood und S. K. Seale, *J. Organomet. Chem.* **114**, 107 (1976).

⁹⁾ A. Klopsch und K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **108**, 420 (1975).

¹⁰⁾ K.-H. von Dahlen, Dissertation, Univ. Marburg/L. 1976.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreitem Stickstoff ausgeführt; die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel wurden entsprechend behandelt. Die Ausbeuten der Komplexe sind praktisch quantitativ.

Cäsiumoxid wurde von der Ventron Corporation bezogen, Kaliumsulfid und -selenid wurden nach bekannten Verfahren¹¹⁾ aus den Elementen in flüssigem Ammoniak erhalten.

Trimethylaluminium war Handelsprodukt (Ventron Corporation); es wurde durch zweimalige Destillation i. Vak. gereinigt. Trimethylgallium und -indium erhielten wir aus Dimethylquecksilber und Gallium¹²⁾ bzw. Indium¹³⁾.

Tab. 5. Analytische Daten von 1–4

Substanz	Summenformel (Mol.-Masse)	Zers.-Punkt (°C)	Analyse						
			Cs	K	El	C	H	X	
1a	Cs ₂ Al ₄ C ₁₂ H ₃₆ O (570.2)	146	Ber.	46.62	Al	18.93	25.28	6.36	
			Gef.	43.18	Al	17.70	25.27	5.66	
1b	Cs ₂ Ga ₄ C ₁₂ H ₃₆ O (741.1)	134	Ber.	37.63	Ga	37.63	19.45	4.90	
			Gef.	41.03	Ga	41.03	21.46	4.35	
2a	K ₂ Al ₄ C ₁₂ H ₃₆ S (398.6)	157	Ber.	19.62	Al	27.07	36.16	9.10	S 8.04
			Gef.	19.20	Al	27.05	35.63	8.85	S 7.98
2b	K ₂ Ga ₄ C ₁₂ H ₃₆ S (569.6)	139	Ber.	13.73	Ga	48.96	25.31	6.37	S 5.63
			Gef.	13.68	Ga	49.11	25.03	6.19	S 5.49
2c	K ₂ In ₄ C ₁₂ H ₃₆ S (750.0)	128	Ber.	10.43	In	61.24	19.22	4.84	S 4.28
			Gef.	10.19	In	61.23	18.97	4.75	S 4.37
3a	K ₂ Al ₄ C ₁₂ H ₃₆ Se (445.5)	162	Ber.	17.55	Al	24.22	32.35	8.15	Se 17.72
			Gef.	16.66	Al	22.59	32.73	7.58	Se 16.57
3b	K ₂ Ga ₄ C ₁₂ H ₃₆ Se (616.5)	217	Ber.	12.69	Ga	45.24	23.38	5.89	Se 12.81
			Gef.	12.39	Ga	44.00	24.52	5.64	Se 12.80
3c	K ₂ In ₄ C ₁₂ H ₃₆ Se (796.9)	161	Ber.	9.81	In	57.63	18.09	4.55	Se 9.91
			Gef.	9.83	In	57.83	17.81	4.50	Se 9.78
4	K ₂ Ga ₂ C ₆ H ₁₈ S (339.9)	221	Ber.	23.01	Ga	41.02	21.20	5.34	S 9.43
			Gef.	22.20	Ga	38.81	20.12	5.20	S 8.78

Dicäsium-[tetrakis(trimethylaluminium)oxid] (**1a**): Auf 987 mg **1b** (1.17 mmol) kondensiert man etwa 10 ml Trimethylaluminium, beschickt mit N₂ und erwärmt unter Rühren 15 min auf 80°C. Man evakuiert i. Hochvak., kondensiert erneut 10 ml Trimethylaluminium auf und verfährt wie oben beschrieben. Schließlich wird längere Zeit i. Hochvak. bei 80°C belassen. Der zähflüssige Rückstand kristallisiert nach einigen Tagen. Man erhält 966 mg **1a**.

Dicäsium-[tetrakis(trimethylgallium)oxid] (**1b**): Man kondensiert auf 1.16 g feingepulvertes Cs₂O (4.1 mmol) 20 ml Trimethylgallium, beschickt mit N₂ und rührt das Gemisch 4 h. Überschüssiges Trimethylgallium entfernt man i. Hochvak. bei 50°C. Man erhält 3.05 g **1b**.

Dikalium-[tetrakis(trimethylaluminium)sulfid] (**2a**), *Dikalium-[tetrakis(trimethylaluminium)-selenid]* (**3a**), *Dikalium-[tetrakis(trimethylgallium)sulfid]* (**2b**), *Dikalium-[tetrakis(trimethylgallium)-selenid]* (**3b**): Auf jeweils etwa 1 g feingepulvertes K₂S bzw. K₂Se kondensiert man überschüssiges Trimethylaluminium bzw. -gallium (etwa 20 ml) und rührt die Mischungen etwa 4 h nach Beschicken mit N₂ und Erwärmen auf 90°C (**2a**, **3a**) bzw. 50°C (**2b**, **3b**). Zusatz einiger ml Toluol führt zur Verkürzung der Reaktionszeit. Das Ende der Umsetzungen erkennt man an der weißen Farbe der Präparate. Anschließend wird überschüssiges Metallalkyl i. Hochvak. entfernt.

¹¹⁾ W. Klemm, H. Sodomann und P. Langmesser, Z. Anorg. Allg. Chem. **241**, 281 (1939).

¹²⁾ G. E. Coates, J. Chem. Soc. **1951**, 2003.

¹³⁾ P. Krommes und J. Lorberth, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **9**, 587 (1973).

Dikalium-[tetrakis(trimethylindium)sulfid] (2c), Dikalium-[tetrakis(trimethylindium)selenid] (3c): Die Umsetzungen lassen sich sowohl in Ether als auch in Toluol ausführen. **2c** erhält man aus 0.41 g K_2S (3.69 mmol) in 30 ml Ether, auf das man 2.84 g Trimethylindium (17.7 mmol) aufsublimiert. Man erwärmt unter Rühren 4 h zum Sieden unter Rückfluß, filtriert unter Schutzgas und wäscht mehrfach mit Pentan. Anschließend trocknet man i. Hochvak. Zur Herstellung von **3c** benutzt man 0.72 g K_2Se (4.59 mmol) und 3.22 g Trimethylindium (20.1 mmol), suspendiert unter Rühren in Toluol bei Raumtemp., filtriert anschließend und verfährt wie bei **2c**.

Dikalium-[bis(trimethylgallium)sulfid] (4): Man erwärmt **2b** i. Hochvak. 15 h bei laufender Pumpe zunächst bis 65°C, dann langsam ansteigend bis 80°C.

[182/76]