

Die Komplexbildung von Trimethylaluminium mit Cäsiumsulfat, -thiosulfat und -dithionat

Henning Aeissen und Kurt Dehnicke*

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

Eingegangen am 14. April 1977

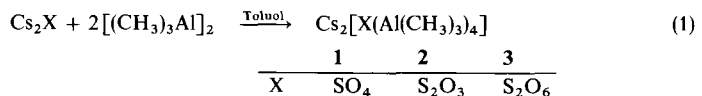
Trimethylaluminium reagiert bei Anwesenheit von Toluol mit Cs_2SO_4 , $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6$ unter Bildung der Komplexe $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (**1**), $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (**2**) und $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (**3**). Einige Eigenschaften und die Schwingungsspektren von **1–3** werden mitgeteilt.

The Complex Formation of Trimethylaluminium with Cesium Sulfate, Thiosulfate, and Dithionate

Trimethylaluminium reacts with Cs_2SO_4 , $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3$, and $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6$ in the presence of toluene to form the complexes $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (**1**), $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (**2**), and $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (**3**), respectively. Some properties and the vibrational spectra are reported.

Die Komplexbildung der durch mehrzentrenverbrückte Strukturen ausgezeichneten Metallalkyle von Lithium, Beryllium, Magnesium und Aluminium gegenüber verschiedenen Halogenid-, Pseudohalogenid- und Chalkogenid-Ionen hatte als überraschendes Phänomen die Tendenz der genannten Metallalkyle erwiesen, auch nach der Komplexbildung an der Aufrechterhaltung von Mehrzentren-Alkylbrücken festzuhalten^{1–4)}. Da nicht auszuschließen war, daß auch die zur Chelatisierung befähigten Oxosulfate Aluminium-Methyl-Aluminium-Brücken tolerieren könnten, haben wir die Komplexbildung des Trimethylaluminiums gegenüber Sulfat, Thiosulfat und Dithionat untersucht. Um eine möglichst geringe Wechselwirkung mit dem Kation zu erreichen, wählten wir hierfür das nur wenig polarisierende Cäsium-Ion.

Die Umsetzungen vollziehen sich für **1** und **3** gemäß (1) bei 20°C innerhalb von zwei Tagen, wenn man die feingepulverten Cäsiumsalze unter ständigem Rühren mit in Toluol gelöstem überschüssigem Trimethylaluminium behandelt.



Da Cäsiumthiosulfat durch Vakuumtrocknung nicht völlig wasserfrei zu erhalten war, setzten wir die kristallwasserhaltige Verbindung ein; das nach (2) gleichzeitig entstehende

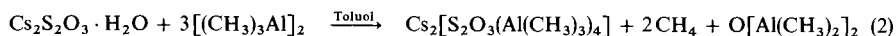
¹⁾ A. Klopsch und K. Dehnicke, J. Organomet. Chem. **59**, C 1 (1973).

²⁾ K. Dehnicke und N. Atam, Chimia **28**, 663 (1974).

³⁾ A. Klopsch und K. Dehnicke, Chem. Ber. **108**, 420 (1975).

⁴⁾ K.-H. von Dahlen und K. Dehnicke, Chem. Ber. **110**, 383 (1977).

Dimethylaluminiumoxid ist in diesem System löslich⁵⁾ und kann durch Waschen mit Toluol/Trimethylaluminium von **2** abgetrennt werden.



Die Förderung des Reaktionsablaufs durch Zusatz von Aromaten wie Toluol scheint bei der Komplexbildung zwischen Metallalkylen und ionischen Donorgruppen ein allgemein gültiges Prinzip zu sein, welches auf die intermediäre Bildung von Aromatenkomplexen⁶⁾ zurückzuführen sein dürfte. Die Komplexe **1**–**3** bilden weiße, pulverig-lockere Festkörper, die keine kongruenten Schmelzpunkte aufweisen und extrem hydrolyse- und sauerstoffempfindlich sind. Im Temperaturbereich von 130–160°C erweichen sie allmählich und bilden alsbald klare Schmelzen. Ab etwa 170°C erfolgt Abspaltung von Trimethylaluminium, im geschlossenen Rohr ist dieser Vorgang bei Abkühlung reversibel.

Die Struktur- und Bindungsverhältnisse der Komplexe **1**–**3** werden durch die Schwingungsspektren belegt (Tab. 1). Zum spektroskopischen Vergleich dienten die Schwingungsspektren der Ausgangskomponenten Cs_2SO_4 , $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6$, deren Anionen im polykristallinen Zustand eine nur unwesentliche Symmetriebeeinflussung gegenüber den in Wasser gelösten Salzen⁷⁾ aufweisen. Ferner dienten zum Vergleich das Schwingungsspektrum des Trimethylaluminiums und einiger seiner Derivate⁸⁾.

Die wichtigsten Folgerungen aus den Befunden der Schwingungsspektren von **1**–**3** sind:

1. Es gibt keine Hinweise auf das Vorliegen von Al–CH₃–Al-Brücken. Hierfür aufschlußreich sind das Fehlen der charakteristischen Brückenschwingungen vom CH₃-Deformationstyp ($\approx 1250\text{cm}^{-1}$), des CH₃-Rockingtyps ($\approx 600\text{cm}^{-1}$) sowie der Al₂C₂-Brückenvalenzschwingungen (400 – 500cm^{-1}).

2. Die SO-Valenzschwingungen werden in allen Fällen kurzweilig verschoben, was einer Verstärkung der SO-Bindung entspricht und mit einem spürbaren Ladungstransfer von den die negative Überschußladung tragenden O-Atomen der Donor-Ionen auf die Al-Atome zu erklären ist. So erhöht sich $\nu_{\text{as}}\text{SO}_4$ (F_2) des Cs_2SO_4 bei **1** von 1090 nach 1165cm^{-1} , während $\nu_{\text{s}}\text{SO}_4$ (A_1) ihre Lage von 970 nach 1062cm^{-1} im Komplex **1** verändert. Bei **2** und **3** lassen sich kurzweilige Verschiebungen der SO-Valenzschwingungen gegenüber den nicht koordinierten Oxosulfaten in etwa demselben Ausmaß feststellen.

3. Der große Einfluß, den die Adduktbildung auf die SO-Bindung nimmt, findet seinen entsprechenden Ausdruck in der auffällig kurzweiligen Lage der Al–O-Valenzschwingungen und der gegenüber Trimethylaluminium merklich langwelligen Verschiebung der Al–C-Valenzschwingungen mit terminalem Charakter. Die Al–O-Valenzschwingungen lassen sich allgemein im Bereich von etwa 1000cm^{-1} zuordnen. Damit beobachten wir für S–O–Al-Brücken Bindungsverhältnisse, wie sie auch bei Si–O–Si- bzw. P–O–P-Brücken angetroffen werden^{9,10)}. Als Beispiel für die langweilige Verschiebung der AlC-

⁵⁾ J. L. Atwood und J. B. Gross, Am. Chem. Soc. Nat. Meeting, Washington D. C., Abstr. Nr. 20 (1971).

⁶⁾ J. L. Newberry und J. L. Atwood, J. Organomet. Chem. **42**, C 77 (1972); J. L. Atwood und R. E. Cannon, ebenda **47**, 321 (1973).

⁷⁾ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1966.

⁸⁾ E. G. Hoffmann, Z. Elektrochem. **64**, 616 (1960).

⁹⁾ A. N. Lazarev, Spectrochim. Acta **29A**, 205 (1973).

¹⁰⁾ E. A. Robinson, Can. J. Chem. **40**, 1725 (1962).

Tab. 1. Schwingungsspektren der Komplexe 1-3

$\text{Cs}_2[\text{SO}_4 \cdot 4\text{Al}(\text{CH}_3)_3]$ 1		$\text{Cs}_2[\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{CH}_3)_3]$ 2		$\text{Cs}_2[\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{Al}(\text{CH}_3)_3]$ 3		Zuordnung
IR cm^{-1} Int. a)	Raman cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	
1235 s	2930 m		2940 s		2940 m	} $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
1194 st	2900 st		2900 m		2900 m	
	2835 m		2835 m		2830 s-m	
	1440 s, br.	2280 s				} 2×1170
		1487 Sch			1433 s	
		1438 m	1425 s		1415 s	} $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
				1335 ss		
		1312 ss		1255 Sch		} $\nu\text{SO}, \delta_s\text{CH}_3$
		1297 s		1185 sst		
		1250 Sch			1172 st	
1150 st	1173 Sch	1165 sst, br.	1170 st	1112 Sch	1090 m	
	1165 sst	1035 m			1060 s	
				1040 m		} νAlO
1120 st		1000 Sch	1005 ss	1005 Sch	1005 s	
1095 Sch	1062 m	975 sst			985 ss	
		952 Sch		985 m		} ρCH_3
		933 m		935 Sch		
985 ss		840 Sch				} ρCH_3
			787 ss	783 st	797 ss	
		690 sst, br.		753 Sch	785 s	} ρCH_3
707 sst, br.			730 ss		725 Sch	

Tab. 1 (Fortsetzung)

$\text{Cs}_2[\text{SO}_4 \cdot 4\text{Al}(\text{CH}_3)_3]$ 1		$\text{Cs}_2[\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{CH}_3)_3]$ 2		$\text{Cs}_2[\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{Al}(\text{CH}_3)_3]$ 3		Zuordnung
IR cm^{-1} Int. a)	Raman cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	Raman cm^{-1} Int.	
707 sst, br.		690 sst, br.	707 m	717 st	703 m	$\nu_{\text{as}}\text{AlC}_3$ $\nu_{\text{ss}}\text{AlC}_3$
615 m	630 m 600 Sch		650 s 634 s		685 Sch 648 m 630 m 577 m	}
520 m	532 sst		533 sst	570 m	525 sst	
				515 s—m		$\nu_{\text{s}}\text{AlC}_3$ $\nu_{\text{as}}\text{AlC}_3$ ν_{SS}
						δSO_n
340 s	450 ss	517 st	483 s	445 ss	452 s, br.	}
295 ss	323 m 203 m	480 ss		380 ss	380 m	
		390 s	390 ss	330 Sch	332 Sch	$\delta\text{SSO}_3, \delta\text{AlC}_3$
		330 Sch			313 Sch	νAlS
		295 st		302 ss		ν_{SS} ρAlC_3
	143 st		150 s		285 sst	

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

Valenzschwingungen der Komplexe 1–3 kann $\nu_s \text{AlCl}_3$ von 1 gelten, die bei 532 cm^{-1} liegt, während $\nu_s \text{AlCl}_2$ (terminal) im Trimethylaluminium bei 592 cm^{-1} zugeordnet wird⁸⁾.

4. Die großen Intensitäten der beobachteten Al–O-Valenzschwingungen im IR-Spektrum und ihre sehr geringen Intensitäten in den Raman-Spektren lassen auf stark elektrostatische Bindungen schließen. Dadurch wird auch verständlich, daß die lokale Symmetrie der Oxo-Anionen durch die Komplexbildung nicht wesentlich gestört wird. So läßt sich die effektive T_d -Symmetrie der SO_4Al_4 -Gruppe von 1 durch die ausschließliche Beobachtung von $\nu_s \text{SO}_4$ der Rasse A_1 bei 1062 cm^{-1} im Raman-Effekt und die Beobachtung von $\nu_{as} \text{SO}_4$ der Rasse F_2 bei $\approx 1160 \text{ cm}^{-1}$ in beiden spektroskopischen Methoden belegen, was den Erwartungen für diese Punktgruppe entspricht. Da im polykristallinen $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bereits eine niedrige Symmetrie des $\text{S}_2\text{O}_3^{2\ominus}$ -Ions vorliegt, läßt sich bei 2 der Einfluß der Adduktbildung nicht diskutieren. Bei Komplex 3 sprechen die spektroskopischen Befunde für eine symmetrische Addition der vier AlMe_3 -Gruppen an 4 der 6 terminalen O-Atome des $\text{S}_2\text{O}_6^{2\ominus}$ -Ions, dessen C_{3h} -Symmetrie bei Bildung von 3 nach C_{2h} (*gauche*-Form) verändert wird.

Kennzeichnend für die Zentrosymmetrie des komplexen Anions von 3 ist die Beobachtung des Alternativverbots im Bereich der Gerütschwingungen (s. Tab. 1).

Die Fähigkeit der Oxo-Anionen, eine bestimmte Anzahl von Acceptor-molekülen zu binden, wird offenbar in erster Linie von der verfügbaren Überschußladung bestimmt, da bei 1 und 2 alle terminalen Ligandenatome mit Trimethylaluminium reagieren, bei 3 jedoch wegen des insgesamt geringeren Ladungsüberschusses des $\text{S}_2\text{O}_6^{2\ominus}$ -Ions nur insgesamt 4 der 6 terminalen O-Atome.

5. Der kurzwelligen Verschiebung der SO-Valenzschwingungen nach Adduktbildung entspricht die Frequenzänderung der S–S-Valenzschwingung des Thiosulfat-Ions, die von 447 cm^{-1} des gelösten Ions⁷⁾ nach 480 cm^{-1} bei 2 verschoben ist. Dieser Befund zeigt, daß auch das S-Atom des Thiosulfats über eine genügend große periphere Ladungsdichte verfügt, um als Donatoratom zu wirken. Die Al–S-Valenzschwingung läßt sich bei 295 cm^{-1} identifizieren, was etwa den Verhältnissen des Thiocyanataddukts $[(\text{Me}_3\text{Al})_2\text{SCN}]^\ominus$ (318 cm^{-1}) entspricht¹¹⁾.

Dagegen wird die SS-Bindung des Dithionat-Ions in Verbindung 3 wegen ihrer nur indirekten Beteiligung an der Komplexbildung erwartungsgemäß nicht beeinflusst.

Die Arbeit wurde durch den *Fonds der Deutschen Chemischen Industrie* in dankenswerter Weise gefördert.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreitem Stickstoff ausgeführt; die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel wurden entsprechend behandelt.

Die IR-Spektren wurden mittels eines Perkin-Elmer-Gerätes Typ 457 zwischen CsI-Scheiben als Nujol-Verreibungen erhalten. Die Raman-Spektren registrierten wir in dünnwandigen Glas-kapillaren; es stand ein Cary 83-Gerät zur Verfügung, Laser-Anregung 5145 \AA .

Die Oxosulfate Cs_2SO_4 , $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6$ wurden nach bekannten Verfahren hergestellt¹²⁾ und in feingepulverter Form vor ihrem Einsatz längere Zeit i. Hochvak. getrocknet. Trimethylaluminium war Handelsprodukt (K. u. K. Laboratories Inc.).

¹¹⁾ F. Weller und K. Dehnicke, J. Organomet. Chem. **36**, 23 (1972).

¹²⁾ Einzelheiten s. Diplomarbeit H. Aeissen, Univ. Marburg/L. 1977.

Dicäsium-tetrakis(trimethylaluminiooxo)sulfat(VI) (1): Auf 2.37 g (6.55 mmol) Cs_2SO_4 werden bei -196°C etwa 50 ml einer 50proz. Lösung von Trimethylaluminium/Toluol aufkondensiert und die Mischung nach dem Auftauen 48 h gerührt. Das Salz quillt dabei stark auf, wobei es wäichern-durchsichtig wird. Nach beendeter Reaktion wird überschüssiges Reagens i. Hochvak. abgezogen und zuletzt 5 h bei 60°C belassen. Die ermittelte Gewichtszunahme entspricht der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 3.96 \text{ AlMe}_3$.

$\text{Cs}_2\text{Al}_4\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{S}$ (650.2) Ber. Cs 40.88 C 22.15 H 5.54 S 4.93

Gef. Cs 40.70 C 21.94 H 5.43 S 5.45

Dicäsium-tris(trimethylaluminiooxo)(trimethylaluminiosulfido)sulfat(VI) (2): 0.99 g (2.50 mmol) $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden wie bei 1 mit 80 ml Trimethylaluminium/Toluol behandelt. Wegen der schnellen Reaktion mit dem Hydratwasser sintert das Präparat zunächst, um erst nach mehreren Stunden aufzuquellen. Nach 2 d wird filtriert, mit Trimethylaluminium/Toluol gewaschen und einige Zeit i. Hochvak. getrocknet.

$\text{Cs}_2\text{Al}_4\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{S}_2$ (666.3) Ber. Cs 39.89 C 21.82 H 5.40 Gef. Cs 39.70 C 23.16 H 6.08

Dicäsium-tetrakis(trimethylaluminiooxo)dithionat(V) (3): Man verwendet für 0.90 g (2.10 mmol) $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 80 ml Trimethylaluminium/Toluol und verfährt, wie bei 1 beschrieben. Am Schluß wird nur bei 30°C getrocknet. Die ermittelte Gewichtszunahme entspricht der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4.10 \text{ AlMe}_3$.

$\text{Cs}_2\text{Al}_4\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{S}_2$ (714.3) Ber. Cs 37.22 C 20.18 H 5.08 S 8.98

Gef. Cs 37.05 C 23.61 H 5.64 S 9.42

[125/77]