

Darstellung und Molekülstruktur von Tris(dimethyldithiocarbamato)aluminium, eine Verbindung mit hexakoordiniertem Aluminium¹⁾

Heinrich Nöth* und Peter Konrad

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 15. Februar 1983

$\text{Al}(\text{NR}_2)_3$ und $\text{ClAl}(\text{NR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) addieren CS_2 unter Bildung der Dimethyldithiocarbamate **1** und **2**, von denen **1** in Benzol monomer, **2** hingegen dimer löslich ist. ²⁷Al-NMR-Daten weisen hexakoordinierte Al-Atome aus, die durch die Röntgenstrukturanalyse von **1** bestätigt werden: das Al-Atom ist verzerrt trigonal antiprismatisch von sechs Schwefelatomen umgeben. Die C_2NCS_2 -Gruppen sind planar. Für **2** folgt eine Struktur mit zwei brückenständigen Cl-Atomen, jeweils vier S-Atome ergänzen zur Hexakoordination der zwei Al-Atome im Molekül.

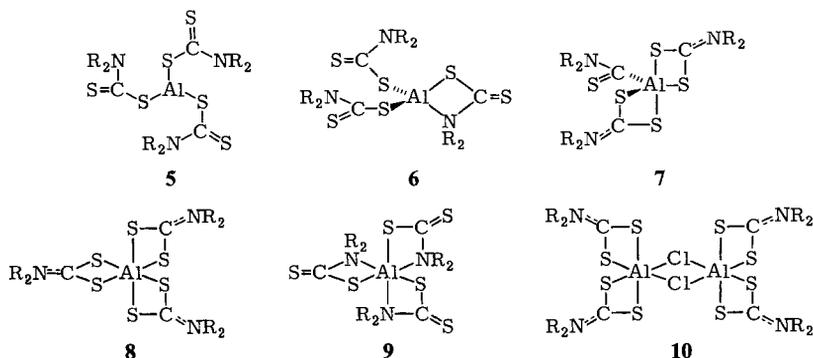
Preparation and Molecular Structure of Tris(dimethyldithiocarbamato)aluminium, a Compound with Hexacoordinated Aluminium¹⁾

$\text{Al}(\text{NR}_2)_3$ and $\text{ClAl}(\text{NR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) add CS_2 with formation of the dimethyldithiocarbamates **1** and **2**. **1** dissolves in benzene as a monomer in contrast to dimeric **2**. ²⁷Al NMR data indicate the presence of hexacoordinated Al atoms which are ascertained by an X-ray structure determination of **1**: its Al atom is surrounded in a distorted trigonal antiprismatic fashion by six sulfur atoms. The C_2NCS_2 groups are planar. **2** possesses a structure containing two bridging Cl-atoms with four sulfur atoms each to complete hexacoordination for the two Al atoms in the molecule.

Dialkyldithiocarbamat-Anionen eignen sich als vielseitige Liganden und bilden zahlreiche stabile Komplexe, insbesondere mit Ionen der Übergangselemente²⁾. Weniger gut untersucht sind die metallischen Elemente der Hauptgruppen. Aber auch die Nichtmetalle bilden leicht Verbindungen des Typs $\text{E}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_n$; als typisches Beispiel möge $\text{P}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_3$ mit hexakoordiniertem Phosphoratom gelten³⁾. Nach Untersuchungen an einer Reihe von Dialkyldithiocarbamaten des Bors⁴⁾ bestimmt die Basizität des Stickstoffs in den Verbindungen $\text{E}(\text{NR}_2)_n$ die thermische Stabilität der Dithiocarbamate: $\text{B}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) ist stabil im Gegensatz zu $\text{R}_2\text{BS}_2\text{CNR}_2$, denn der Stickstoff in $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ ist wesentlich basischer als in R_2BNR_2 .

Von der III. Hauptgruppe sind nach unserem Wissen zwar Dithiocarbamate des Bors⁴⁾, Galliums^{5,6)}, Indiums^{6,7)} und Thalliums^{8–11)}, nicht jedoch des Aluminiums bekannt. Von den Verbindungen des Typs $\text{E}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$ besitzen die des Bors die Koordinationszahl 3, die des Ga, In und Tl die Koordinationszahl 6. Es war daher von Interesse zu prüfen, ob das Al-Atom in einem $\text{Al}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$ die Koordinationszahl 3, 4 oder 6 besitzen würde.

achtet wurde, wird der Strukturvorschlag **8** weiter erhärtet und damit **9** ausgeschlossen (die beiden CH_3 -Gruppen einer R_2N -Einheit sind in **9** nicht mehr magnetisch äquivalent). Ein ^{13}C -NMR-Signal für die Dimethylaminogruppe von **1** bei 43.15 ppm (in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$) stützt 14) diesen Befund weiter. Das C-Atom der CS-Gruppierung besitzt eine sehr große Relaxationszeit und war als breites Signal bei 203.7 ppm zu lokalisieren. Auch aus sterischen Gründen sind Strukturen mit koordinierter R_2N -Gruppe für **1** im Vergleich zur reinen S-Koordination, wie Modelle zeigen, ungünstig.



Für **2** wurde $\delta^{27}\text{Al}$ 14 beobachtet, was wiederum für Aluminium die Koordinationszahl 6 belegt. Wie bei **1** sind auch bei **2** alle Protonen magnetisch äquivalent ($\delta^1\text{H}$ 3.49). Unter Berücksichtigung der Molmasse von **2** folgt somit **10** als Strukturvorschlag.

Daß in **1** und **2** S-gebundene Dimethyldithiocarbamat-Liganden vorliegen, folgt auch aus der starken IR-Bande bei 1515 cm^{-1} in **1** und 1534 cm^{-1} in **2** 15,16 . Sie weist auf das Vorliegen einer CN-Schwingung mit hohem Doppelbindungsanteil hin. Die im Vergleich mit **1** höherfrequente Lage dieser Bande in **2** führen wir auf eine Erhöhung dieses Anteils durch den -I-Effekt des Chlors zurück. Beide Banden entsprechen in ihrer Lage den in hexakoordinierten Dialkyldithiocarbamaten der Übergangsmetalle, z. B. $\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$, beobachteten 17) und weisen damit auf die stark polarisierende Wirkung von Al^{III} hin.

Ungewöhnlich sind die für **1** und **2** hier vorgestellten Konstitutionsvorschläge insofern, als Al^{III} als harte Säure gilt und folglich eine Koordination mit der harten Seite der R_2NCS_2 -Gruppe, dem Stickstoffatom, erfolgen sollte. Fluktuierendes Verhalten der R_2NCS_2 -Gruppen kann für **1** und **2** aufgrund temperaturabhängiger NMR-Spektren ausgeschlossen werden. Um für eine der beiden Dithiocarbamate die vorgeschlagene Struktur abzusichern, wurde von **1** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Struktur von Tris(dimethyldithiocarbamato)aluminium (1)

1, aus CH_2Cl_2 /Pentan umgelöst, enthält 1 Mol Kristall- CH_2Cl_2 je Formeleinheit und fällt in leicht verwitternden, fast hexagonal anmutenden Prismen an. $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die Molekülstruktur von **1** gibt Abb. 1 wieder, Abb. 2 zeigt einen Stereoplot des Elementarzelleninhalts. Tab. 1 enthält Atomabstände und Bindungswinkel.

Tab. 1. Ausgewählte Atomabstände (pm) und Bindungswinkel (in °) von 1 mit Standard-Abweichungen

A1-S1	238.8(2)	C1-N1	132.4(5)	S1-A1-S2	74.9(0)	S-C-S	115.7(2)
A1-S2	240.4(2)	C2-N2	133.1(6)	S1-A1-S3	96.5(1)		
A1-S3	239.8(2)	C3-N3	132.9(7)	S1-A1-S4	96.7(1)	S1-C1-N1	121.7(3)
A1-S4	240.5(2)			S1-A1-S5	164.2(1)	S2-C1-N1	122.6(3)
A1-S5	239.3(2)	$\overline{C-N}$	132.8	S1-A1-S6	94.3(1)	S3-C2-N2	122.1(3)
A1-S6	238.6(2)			S2-A1-S3	164.8(1)	S4-C2-N2	122.2(3)
		C11-N1	145.4(6)	S2-A1-S4	93.7(1)	S5-C3-N3	122.7(3)
$\overline{A1-S}$	239.6	C12-N1	145.3(7)	S2-A1-S5	95.3(1)	S6-C3-N3	121.7(3)
		C21-N2	144.7(7)	S2-A1-S6	100.0(1)		
S1-C1	171.6(4)	C22-N2	146.9(6)	S3-A1-S4	74.6(1)	C1-N1-C12	121.7(4)
S2-C1	172.6(4)	C31-N3	147.8(8)	S3-A1-S5	95.6(1)	C1-N1-C11	122.2(4)
S3-C2	171.6(4)	C32-N3	144.9(6)	S3-A1-S6	93.0(1)	C11-N1-C12	116.0(4)
S4-C2	171.9(4)			S4-A1-S5	96.3(1)	C2-N2-C21	121.8(4)
S5-C3	171.1(5)	C-C11	174.5(7)	S4-A1-S6	164.2(1)	C2-N2-C22	120.8(4)
S6-C3	172.4(4)	C-C12	175.4(8)	S5-A1-S6	74.9(1)	C21-N2-C22	117.4(4)
$\overline{S-C}$	171.9	C-H1	101.0(45)			C3-N3-C31	121.8(4)
		C-H2	103.9(43)	A1-S-C	84.8 -	C3-N3-C32	121.7(5)
					85.0(2)	C31-N3-C32	116.4(5)

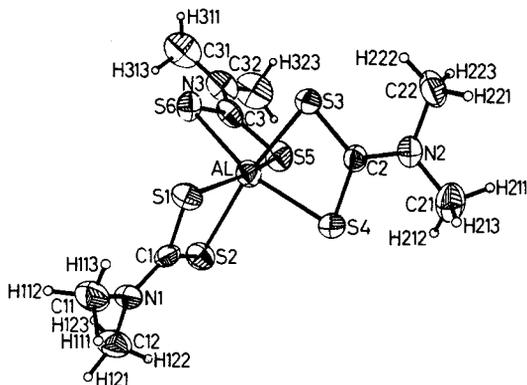


Abb. 1. Molekülstruktur und Atombezeichnung von 1

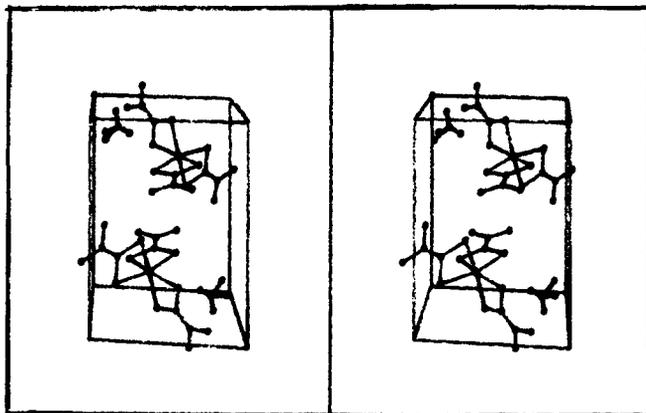


Abb. 2. Stereoplot des Elementarzelleninhalts von 1 · CH₂Cl₂. Blick in Richtung der *b*-Achse, *a*-Achse waagrecht

Die drei Dithiocarbamat-Gruppen wirken als zweizählige Liganden und sind über die Schwefelatome nahezu gleichartig an das Aluminium-Zentrum gebunden, wie die Al-S-Abstände zeigen^{18,19}. Aluminium liegt also hexakoordiniert vor (Punktgruppe angenähert D_3); der Koordinationspolyeder entspricht einem verzerrten trigonalen Antiprisma wesentlich mehr als einem verzerrten trigonalen Prisma. Die Details der Molekülstruktur weichen nur wenig von der für $\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ ⁶ bestimmten ab, wobei diese durch den etwas kürzeren Al-S- im Vergleich zum Ga-S-Abstand (239.6 gegen 243.6 pm) bedingt sind. Dadurch ändern sich vor allem die Bindungswinkel S-Al-S', nicht jedoch die S-C-S'-Winkel (115.7 bzw. 115.9°), während der M-S-C-Winkel (84.8–85.0 (2) gegen 85.4 (2)°) in der Gallium-Verbindung geringfügig aufweitet. Folge dieser Unterschiede ist, daß der „twist-Winkel“ φ ^{6,9,20} mit 40° etwas kleiner, d. h. vom trigonalen Antiprisma weniger ($\varphi = 60^\circ$) in Richtung des trigonalen Prismas ($\varphi = 0^\circ$) verzerrt ist. Er entspricht der Chromverbindung $\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ ²⁰.

Die Dimethyldithiocarbamat-Liganden enthalten erwartungsgemäß ein (nahezu) planares Atomgerüst für die Nichtwasserstoffatome. Die Diederwinkel liegen meist unter 1° und sind nur in der Gruppe C31 C32 N3 C3 S5 S6 etwas größer (maximal 4.5°). Die für 1 ermittelten Bindungsabstände und -winkel entsprechen bekannten Daten^{6–12}. Wie bei allen Dithiocarbamaten liegt der S...S-Abstand innerhalb einer Gruppe weit unter dem van-der-Waals-Kontakt von 340 pm²¹) (S1–S2 291.5, S3–S4 290.9, S5–S6 290.6 pm).

Trotz der geringeren Verzerrungen im AlS_6 -Koordinationspolyeder und der relativ kurzen Al-S-Abstände beobachtet man S-S-Kontakte zwischen den Dithiocarbamatgruppen, die knapp über dem van-der-Waals-Kontakt liegen (S1–S6 350.1, S1–S4 358.0, S2–S4 350.9, S2–S6 367.1, S3–S5 354.9, S5–S4 357.5).

1 kristallisiert nicht in einer der für Diethyldithiocarbamate $\text{M}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ typischen Raumgruppen. Grund dafür ist, daß zum einen hier die Dimethylamino-Verbindung untersucht wurde, zum anderen weil die Verbindung CH_2Cl_2 als Kristallsolvat enthält. Im Gitter treten neben intermolekularen Cl-S-Kontakten (z. B. C11–S4' 368.5 pm), H-H- (kürzester Kontaktabstand 245.8 pm) und H-S-Kontakten (H112–S3' 284.2 pm) auch relativ kurze S-S-Abstände (z. B. S1–S1' 347.0 pm) auf.

1 ist unseres Wissens die erste Verbindung des Aluminiums, dessen Atom mit sechs Schwefelatomen koordiniert ist. Dies erinnert an die Koordination des Al im festen AlCl_3 , in dem das Aluminium einen Oktaederplatz besetzt, während in Lösung Al_2Cl_6 bzw. AlCl_4^- mit tetraedrisch koordiniertem Al bevorzugt sind. Der Chelateffekt der Dimethyldithiocarbamat-Gruppe erzwingt also die Hexakoordination und überspielt die aufgrund der Theorie harter und weicher Säuren und Basen zu erwartende Koordination des Stickstoffs an das Aluminium.

Wir danken Herrn Dr. P. Wolfgardt und Herrn Dipl.-Chem. D. Schlosser für die Aufnahme von Kernresonanzspektren. Unser Dank gilt ferner der *BASF Aktiengesellschaft* für Chemikalienspenden und Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Reinstickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Entwässerung der Lösungsmittel erfolgte mit P_2O_5 bzw. Molekularsieb. $\text{Al}(\text{NR}_2)_3$ sowie $\text{ClAl}(\text{NR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) erhielten wir nach Lit.²².

NMR-Spektren: Spektrometer des Typs Varian 100 A, Jeol FX 90 und Bruker WP 200. Standards: TMS für ^1H und ^{13}C , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ für ^{27}Al , negative δ -Werte entsprechen kleineren Frequenzen (höherem Feld). – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325-Gerät. – Zur Röntgenstrukturanalyse stand ein Syntax P3-Vierkreisdiffraktometer, ein Nicolet Zeta-Plotter und zur Strukturlösung das Programmpaket SHELXTL zur Verfügung. – Molmassen bestimmten wir kryoskopisch in Benzol, Al komplexometrisch, Halogen und Stickstoff potentiometrisch.

Tris(dimethyldithiocarbamato)aluminium (1): 4.0 g $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (25 mmol) wurden in 50 ml Petrolether (40 – 50°C) gelöst, mit 8 ml CS_2 (132 mmol) unter Eiskühlung und Rühren versetzt und dann 2 h unter Rückfluß gehalten. 1 fiel dabei aus der Lösung praktisch analysenrein aus. Ausb. 7.1 g (73%), Zers. > 170°C ohne Schmelzen. Aus CH_2Cl_2 /Pentan fallen schöne Kristalle von $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ an. – IR (ohne CH-Valenzschwingungen, Nujol): 1534 Sch, 1515 st, 1244 st, 1139 st, 1096 st, 1042 m, 1020 st, 985 st, 976 m, 961 m, 892 cm^{-1} st.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{AlN}_3\text{S}_6$ (386.7) Ber. Al 6.98 N 10.87 Gef. Al 6.7 N 10.4 Molmasse 401

Chlorobis(dimethyldithiocarbamato)aluminium (2): Wie oben wurden 5.0 g $\text{ClAl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (33 mmol) in 50 ml Pentan mit 6 ml CS_2 (100 mmol) umgesetzt. Ausb. 8.0 g (80%) 2, Zers. ab 150°C. – IR (ohne CH-Valenzschwingungen, Nujol): 1558 Sch, 1534 st, 1399 st, 1256 st, 1156 m, 1115 st, 1109 Sch, 1045 st, 998 m, 988 s, 971 st, 907 m, 892 cm^{-1} s.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{AlClN}_2\text{S}_4$ (302.9) Ber. Al 8.90 Cl 11.71 N 9.24

Gef. Al 9.3 Cl 11.8 N 9.10 Molmasse 563 – 587

Röntgenstrukturanalyse von 1*)

Ein aus CH_2Cl_2 /Pentan erhaltener Einkristall ($0.4 \times 0.2 \times 0.5 \text{ mm}^3$) wurde unter Argon in einer Kapillare montiert. Über Rotations- und Axialphotos sowie Zentrieren von 22 Reflexen ($18 < 2\theta < 35^\circ$) wurden die Daten der triklinen Elementarzelle ($a = 9.1877$ (19), $b = 9.5710$ (23), $c = 12.7809$ (31) Å, $\alpha = 75.38$ (2), $\beta = 88.06$ (2), $\gamma = 82.51$ (2)°, $V = 1078.2$ (4) Å³) bestimmt. Mit $d = 1.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ folgte $Z = 2$ für $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$; $d_r = 1.49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Datensammlung erfolgte nach der ω - 2θ -Methode (Mo- K_α , Graphit-Monochromator, Signalbreite 1.2°; Peak/Untergrund 1:1, Meßgeschwindigkeit 1.5 – 29.3°/min, Meßbereich: $2.5 < 2\theta < 55^\circ$). Gemessen wurden insgesamt 4369 Reflexe, davon 178 Checkreflexe. Von 4191 Reflexen galten 3940 als beobachtet. Zur Strukturlösung dienten 3088 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$.

Nach der Statistik lag eine zentrosymmetrische Raumgruppe ($P\bar{1}$) vor. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Fourier-Synthesen gelöst. Aus der E-map waren die Lagen der S- und Cl-Atome eindeutig zu lokalisieren. Alle übrigen folgten in den nachfolgenden Schritten. Nach Ver-

Tab. 2. Ortskoordinaten der Atome von 1 (außer H-Atomen) und U_{eq} -Werte

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}		x/a	y/b	z/c	U_{eq}
A1	.61132(13)	.19409(14)	.27421(10)	.041	N2	.55424(38)	.59275(37)	.35383(28)	.042
S1	.67084(11)	.04441(13)	.45096(9)	.041	N3	.35182(48)	.13584(50)	.03378(32)	.063
S2	.83253(12)	.04027(13)	.25132(10)	.047	C21	.67686(55)	.67075(53)	.36063(41)	.053
S3	.43032(11)	.36490(12)	.33020(10)	.042	C22	.40807(54)	.65683(51)	.38059(42)	.054
S4	.73962(11)	.39257(13)	.28737(11)	.035	C11	.90657(51)	-.19047(57)	.56092(42)	.058
S5	.55743(15)	.28058(14)	.08524(10)	.057	C12	.04390(52)	-.19532(65)	.39253(51)	.071
S6	.43233(13)	.05045(13)	.24152(9)	.045	C31	.24649(66)	.02757(71)	.05737(55)	.082
C1	.82004(41)	-.02889(45)	.38934(34)	.037	C32	.35226(78)	.22603(84)	-.07585(42)	.094
C2	.57241(42)	.46605(46)	.32692(33)	.038	C	.18086(66)	-.47684(78)	.09252(58)	.084
C3	.43727(49)	.15369(50)	.11005(34)	.047	C11	.08979(19)	-.62976(22)	.13949(15)	.093
N1	.91915(35)	-.13125(40)	.44495(31)	.045	C12	.09429(27)	-.32771(28)	.13696(23)	.137

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50394, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

feinerung aller Nicht-C- und N-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren fiel R auf 0.068, nach Umstellung aller Atome auf Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren auf 0.064. Aus Differenz-Fourier-Synthesen waren nun die Lagen der H-Atome erkennbar. Mit Ausnahme der H-Atome für die CH_2Cl_2 -Gruppe wurden die CH_3 -Gruppen als starre Gruppen (C-H 98 pm), mit gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor ($U_i = 0.06$) in die letzte Verfeinerung einbezogen, die nach 10 Cyclen (blocked cascade) mit $R = 0.0598$, $R_w = 0.0618$ (mit $w = 0.0005$, $R_w = \sqrt{w(|\Delta F|^2/\Sigma w(|F_o|)^2)}$ und $w = 1/\sigma F_o$) abschloß (größte Verschiebung 0.225). Die höchste Restelektronendichte betrug $0.47 \text{ e}/\text{Å}^3$ und weist zusammen mit anderen schwachen Peaks auf Fehlordnung der CH_3 -Gruppen hin. Tab. 2 enthält die Ortskoordinaten der Nichtwasserstoffatome und ihre U_{eq} -Werte.

- 1) Die präparativen Arbeiten zu dieser Arbeit wurden an der Universität Marburg durchgeführt. P. Konrad, Dissertation, Univ. Marburg 1968.
- 2) R. Eisenberg, Progr. Inorg. Chem. **12**, 295 (1970). Dithiocarbamato-Komplexe sind ein Spezialfall zahlreicher Dithiolat-Komplexe.
- 3) R. W. Light, L. D. Hutchins, R. T. Paine und C. F. Campana, Inorg. Chem. **19**, 3597 (1980).
- 4) H. Nöth und P. Schweizer, Chem. Ber. **102**, 161 (1969).
- 5) H. Nöth und P. Konrad, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 681 (1975).
- 6) K. Dymok, G. J. Palenik, J. Slezak, C. L. Raston und A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 28.
- 7) P. J. Hauser, J. Bordner und A. F. Schreiner, Inorg. Chem. **12**, 1347 (1973).
- 8) E. Elfving, H. Anacker-Eickhoff, P. Jennische und R. Hesse, Acta Chem. Scand., Ser. A **30**, 335 (1976).
- 9) H. Abrahamson, J. R. Heiman und L. H. Pignolet, Inorg. Chem. **14**, 2070 (1975).
- 10) H. Pritzkow und P. Jennische, Acta Chem. Scand., Ser. A **29**, 60 (1975).
- 11) H. Anacker-Eickhoff, P. Jennische und R. Hesse, Acta Chem. Scand., Ser. A **29**, 51 (1975).
- 12) Die Struktur von dimerem $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ im festen Zustand ist noch unbekannt. Nach NMR-Untersuchungen in Lösung liegt fluktuierendes Verhalten vor. Die Aufspaltung des ^1H -NMR-Signals bei tiefer Temperatur in zwei spricht für eine statische Struktur mit $\mu\text{-Me}_2\text{N}$ -Gruppen: J. K. Ruff in Ch. Colburn, Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry, **1**, 470, Elsevier Publ. Co., London 1966.
- 13) Diese Messungen führte P. Wolfgardt durch. P. Wolfgardt, Dipl.-Arbeit, Univ. München 1972.
- 14) Messungen von D. Schlosser, 1983.
- 15) M. L. Shankaranarayana und C. C. Patel, Spectrochim. Acta **21**, 95 (1965).
- 16) R. Colton, R. Levitus und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1960**, 5275.
- 17) J. Chatt, L. A. Duncanson und L. Venanzi, Nature (London) **177**, 1042 (1956).
- 18) Mit Ausnahme der Gruppe C31 C32 N3 C3 S5 S6 unterscheiden sich die beiden AlS-Abstände geringfügig, aber signifikant.
- 19) Die Al-S-Abstände im hexakoordinierten **1** sind merklich größer als bei tetraedrisch koordiniertem Al, z. B. beträgt der Al-S-Abstand in CuAlS_2 223.9 pm. G. Brandt, A. Räuber und J. Schneider, Solid State Commun. **5**, 462 (1973).
- 20) C. L. Raston und A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 32.
- 21) D. van der Helm, A. Lessor und L. L. Merrit, Acta Crystallogr. **13**, 1050 (1960).
- 22) J. K. Ruff und M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2141 (1960); **83**, 535 (1961).

[45/83]