

DIE SCHWINGUNGSSPEKTREN VON METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN DES TYP $(\text{CH}_3)_2\text{MOOX}(\text{CH}_3)_2$ MIT $\text{M}=\text{ALUMINIUM}$, GALLIUM UND INDIUM UND $\text{X}=\text{PHOSPHOR}$ UND ARSEN

H. OLAPINSKI*, B. SCHAIBLE** und J. WEIDLEIN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 30. März 1972)

SUMMARY

The vibrational spectra (IR and Raman) of the dimethylmetal dimethylphosphinates and dimethylarsinates of the elements aluminium, gallium and indium have been measured and assigned. The dimeric dimethylphosphinates consist of puckered eight-membered ring skeletons ($\text{M}_2\text{O}_4\text{P}_2$) of C_{2h} symmetry. The dimethylarsinates probably also have highly symmetric skeletons, but this could not be proved from the data available.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Schwingungsspektren (IR + Raman) der Dimethylmetall-dimethylphosphinate und -dimethylarsinate der Elemente Aluminium, Gallium und Indium wurden aufgenommen und zugeordnet. Die dimeren Dimethylphosphinate besitzen gewellte, achtegliedrige Ringgerüste $\text{M}_2\text{O}_4\text{P}_2$ der Symmetrie C_{2h} . Bei den Dimethylarsinaten liegen wahrscheinlich ebenfalls hochsymmetrische Grundgerüste vor, doch ist an Hand der erhaltenen Daten kein eindeutiger Nachweis durchzuführen.

I. EINLEITUNG

In mehreren Arbeiten aus jüngster Zeit berichteten wir über spektroskopische Untersuchungen dimerer metallorganischer Verbindungen von Elementen der III. Hauptgruppe, die achtegliedrige Ringgerüste besitzen. Es gibt zwei wichtige Wege, um derartige Verbindungen darzustellen: entweder durch Einschlebung elektrophiler Agenzien (SO_2^3 , CO_2^4 , SO_3^5 u.ä.) in eine der Metall-Kohlenstoff-Bindungen oder durch Umsetzung der Metalltrialkyle mit wasserfreien Säuren ($\text{RCOOH}^{4,6}$, RCOSH^7 , $\text{RSO}_3\text{H}^{5,6}$ u.ä.) im Verhältnis 1/1. Das zweite Verfahren ist vorzuziehen, da hier unter sehr schonenden Bedingungen gearbeitet werden kann, ausserdem ist eine Reihe von Achtringverbindungen nur nach dieser Methode zugänglich. Mit Dimethylphosphinsäure^{6,8} bzw. Dimethylarsinsäure^{6,9} konnten nach diesem Verfahren Verbindungen

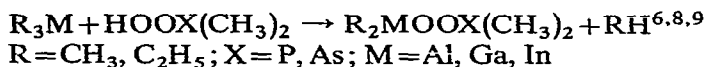
* Teil der Ref. 1.

** Teil der Ref. 2.

der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{MOOX}(\text{CH}_3)_2$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ und $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ dargestellt werden. Für uns war es von Interesse, inwieweit mit Hilfe der Schwingungsspektren Aussagen bezüglich der Struktur der dimeren Phosphinate und Arsinatate möglich sind. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Deutung der IR- und Raman-spektren dieser Verbindungen.

II. DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Die Gewinnung der bekannten Dimethylphosphinate und -arsinate erfolgt nach der allgemeinen Gleichung:



Dabei werden die Säuren als Lösung oder Aufschlammung in Pentan oder Äther langsam in die gekühlte Lösung des Trialkyls (bzw. im Falle des $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ dessen Ätheraddukts) zugegeben. Die untersuchten Phosphinate sind niedrig schmelzenden Feststoffe, die alle durch Destillation oder Sublimation gereinigt werden können. Sie lösen sich gut in unpolaren organischen Lösungsmitteln und sind nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ausnahmslos zweifach assoziiert. Auch in Pyridin ist eine gute Löslichkeit zu beobachten, eine Adduktbildung (d.h. Ringsprengung) ist aber nicht nachweisbar.

TABELLE 1

WICHTIGE PHYSIKALISCHE DATEN^{1,2,6,8,9}

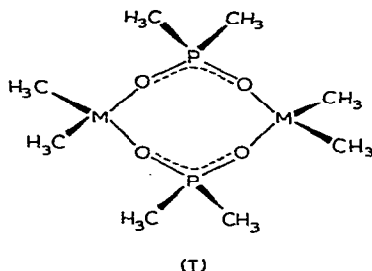
	<i>Fp</i> (°C)	<i>Kp</i> [Subl.] (°C/mmHg)
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlOOP}(\text{CH}_3)_2]_2$	43–44	$65/10^{-3}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaOOP}(\text{CH}_3)_2]_2$	54	$80/10^{-3}$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaOOP}(\text{CH}_3)_2]_2$	45–46	$77/10^{-3}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{InOOP}(\text{CH}_3)_2]_2$	75–76	$[60/10^{-3}]$
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlOOAs}(\text{CH}_3)_2]_2$	160 (Zers.)	
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaOOAs}(\text{CH}_3)_2]_2$	142–143	$[90/10^{-3}]$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaOOAs}(\text{CH}_3)_2]_2$	110	$[90/10^{-3}]$
$[(\text{CH}_3)_2\text{InOOAs}(\text{CH}_3)_2]_2$	168	$[100/10^{-3}]$

Die Schmelzpunkte der Kakodylsäurederivate liegen etwa 100° höher, doch sind schon vor Erreichen der Schmelztemperaturen Zersetzungserscheinungen zu beobachten. Mit Ausnahme des Dimethylaluminiumprodukts lassen sich die Dimethylarsinate im Hochvakuum durch Sublimation reinigen. Nach kryoskopischen oder osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ist das Gallium- und das Indium-derivat dimer. Die Löslichkeit des Aluminiumhomologen erlaubt derartige Messungen nicht. In Tabelle 1 ist eine Zusammenfassung der wichtigsten physikalischen Daten enthalten.

III. DIE SPEKTREN DER DIMETHYLPHOSPHINATE

Die Daten der ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren sind in vorangegangenen Arbeiten angegeben^{8,10}. Sie lassen beim Vergleich mit den entsprechenden Werten der Dime-

thylphosphinsäure¹¹, deren Anion⁸ und deren einfachen Estern¹² zweifelsfrei erkennen, dass die $(\text{CH}_3)_2\text{POO}$ -Gruppierung in den untersuchten dimeren Molekülen als zweizähliger Ligand Brückenfunktionen ausübt. Die Schwingungsspektren (IR + Raman) erhärten diese Strukturvorstellungen. Von entscheidender Aussagekraft ist dabei die Lage der PO_2 -Valenzfrequenzen der Brückengruppe. Vergleichende Betrachtungen mit den Spektren des Natriumdimehylphosphinats¹³ und den Spektren einer Reihe von Anionen des Typs $\text{RR}'\text{PO}_2^-$ (ref. 14) zeigen, dass in den dimeren Phosphinsäurederivaten mit einem weitgehenden Ladungsausgleich zwischen den beiden Sauerstoffatomen der $(\text{CH}_3)_2\text{POO}$ -Gruppe zu rechnen ist^{6,8}.



Die Kenntnis des Schwingungsspektrums von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaOOP}(\text{CH}_3)_2]_2^8$ erleichtert die Deutung der Spektren der Dimethylreihe. Zunächst müssen auch hier neben Bauprinzipien hoher Symmetrie (planarer Ring: D_{2h} , gewellte Ringe: C_{2h}) solche mit geringerer Symmetrie (alternierend oder gleichsinnig gewellte Ringe: D_2 oder C_{2v}) diskutiert werden. Die erstgenannten Modelle erfordern in den Schwingungsspektren strenges Alternativverhalten. Für die Struktur der Symmetrie D_2 bzw. C_{2v} sind die Schwingungen der Klasse A bzw. A_2 nur im RE aktiv, diejenigen der übrigen Klassen müssen hier sowohl im IR, wie auch im Raman auftreten. Die geringe Kopplung zwischen den beiden $\text{M}(\text{CH}_3)_2$ - und $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierungen der dimeren Moleküle wird eine Aufspaltung in erwartete Gleich- und Gegen-taktschwingungen nicht mehr erkennen lassen. Die insgesamt zu beobachtende Linienzahl wird daher geringer sein, als errechnet. Da ausserdem die Polaritätsunterschiede zwischen Metall und Sauerstoff zu Schwierigkeiten bei der Zuordnung der $\text{M}-\text{O}$ -Schwingungen führen können, stehen für Strukturaussagen (in erster Näherung) nur die charakteristischen PO_2 -Valenzfrequenzen der Brückengruppe zur Verfügung. Welche dieser Valenzbewegungen nach der Theorie für die vier vorgeschlagenen Anordnungen im IR- und/oder im Raman-spektrum erwartet werden, lässt folgende Zusammenstellung erkennen.

Symmetrie	$\nu_{as}(\text{PO}_2\text{-Gegent.})$	$\nu_{as}(\text{PO}_2\text{-Gleicht.})$	$\nu_s(\text{PO}_2\text{-Gegent.})$	$\nu_s(\text{PO}_2\text{-Gleicht.})$
D_{2h}	IR	RE(dp)	IR	RE(p)
C_{2h}	IR	RE(dp)	IR	RE(p)
D_2	IR + RE(dp)	IR + RE(dp)	IR + RE(dp)	RE(p)
C_{2v}	IR + RE(dp)	RE(dp)	IR + RE(dp)	IR + RE(p)

Die Schwingungsspektren der geschmolzenen Dimethylphosphinate des Aluminiums, Galliums und Indiums zeigen kein strenges Alternativverhalten. Man findet in den IR-Spektren jeweils drei sehr intensive Absorptionsbanden im Bereich der PO_2 -

Valenzschwingungen^{13,14}. Die beiden frequenzhöheren Banden ($1125\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) sind dabei den asymmetrischen Bewegungen, die frequenz tiefere ($1060\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$) einer der entsprechenden symmetrischen Schwingungen zuzuordnen. Obwohl nur im Falle des Dimethylgalliumderivats alle vier PO_2 -Valenzschwingungen im Ramanpektrum (und nur bei hoher Verstärkung) zu beobachten sind, sprechen die Daten auch bei den übrigen Beispielen für ein Bauprinzip der Symmetrie D_2 . Bemerkenswert sind bei den Dimethylmetallphosphinaten (wie auch beim Diäthylgalliumprodukt⁸) markante Veränderungen und Frequenzverschiebungen im Bereich der PO_2 -Schwingungen beim Übergang vom festen über den geschmolzenen zum gelösten Zustand hin. Die Spektren der Festkörper und der verdünnten Lösungen (CCl_4 und C_6H_6) zeigen für die charakteristischen Bewegungen Alternativverhalten. Diese Beobachtung ist nur bei Vorliegen von Achtringanordnungen hoher Symmetrie (planar: D_{2h} oder wahrscheinlicher gewellt: C_{2h}) zu erklären und steht in Einklang mit den bisher bekannten Daten einer Kristallstrukturuntersuchung an $[(\text{CH}_3)_2\text{GaOOP}(\text{CH}_3)_2]_2$ ¹⁵. Die Spektren der Festkörper und der Lösungen sind im fraglichen Bereich nicht identisch, und es scheint zunächst, als ob die Spektren der Schmelzen eine Überlagerung der Aufnahmen von Feststoff + Lösung darstellen. So zeigt z.B. das IR-Spektrum der geschmolzenen Aluminiumverbindung die asymmetrischen PO_2 -Valenzabsorptionen bei etwa 1290 und 1242 cm^{-1} .

Während in der verdünnten CCl_4 -Lösung nur die frequenzhöhere der beiden Banden mit hoher Intensität auftritt, ist im Spektrum des festen Dimethylaluminiumdimethylphosphinats nur die Bande bei 1242 cm^{-1} zu finden. Konzentrierte Lösungen zeigen zusätzlich zur Absorption bei 1290 cm^{-1} wieder die Bande bei etwa 1240 cm^{-1} , deren Intensität mit steigender Substanzkonzentration zunimmt. Ähnliche Verhältnisse sind bei den Gallium- und Indiumhomologen festzustellen. Trotz dieser Befunde glauben wir nicht, dass die Spektren der Schmelzen (oder hochkonzentrierten Lösungen) nur als Summe der "Teilspektren" (also fest + Lösung) anzusehen sind, sondern dass vielmehr beim Übergang von der festen über die geschmolzene zur gelösten Form eine reversible Strukturumwandlung stattfindet. So könnte beispielsweise die Achtringanordnung im festen Zustand (gewellter Ring der Symmetrie C_{2h} ¹⁵) über eine Struktur geringerer Symmetrie (alternierend gewellter Ring der Symmetrie D_2) in eine wiederum hochsymmetrische Form der Symmetrie C_{2h} übergehen. Die Frequenzverschiebungen können dann auf Veränderungen der PO_2 -Bindungswinkel und -Bindungsstärke zurückgeführt werden. Gestützt wird diese Überlegung durch die Daten der Ramanaufnahmen der Schmelzen. Von den beiden Linien zwischen 1060 und etwa 1100 cm^{-1} , die den symmetrischen PO_2 -Valenzschwingungen zugeordnet werden müssen, ist die intensivere (ν_s , Gleichtakt) polarisiert, die schwächere, meist nur als Schulter ausgeprägte Linie aber depolarisiert. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Voraussagen für ein Bauprinzip der Symmetrie D_2 . Wären in den Schmelzen aber zwei verschiedene hochsymmetrische Formen (z.B. der Symmetrie C_{2h}) vorhanden so wären in diesem Bereich ebenfalls zwei Linien zu erwarten, doch sollten sie von vergleichbarer Intensität und vor allem beide polarisiert sein.

In den Tabellen 2 und 3 sind die Daten der Spektren nebst Zuordnungen zusammengestellt. Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 2 die Frequenzwerte enthalten, die beim Übergang vom festen zum gelösten Zustand keine nennenswerten Verschiebungen aufweisen. Für die übrigen Werte ist in Tabelle 3 eine Aufteilung (Festkörper-Schmelze-Lösung) vorgenommen worden.

TABELLE 2

IR- UND RAMAN-DATEN^a

$[(\text{CH}_3)_2\text{AlOOP}(\text{CH}_3)_2]_2$			$[(\text{CH}_3)_2\text{GaOOP}(\text{CH}_3)_2]_2$			$[(\text{CH}_3)_2\text{InOOP}(\text{CH}_3)_2]_2$			Zuordnung
IR(Int.)	RE(Int.)		IR(Int.)	RE(Int.)		IR(Int.)	RE(Int.)		
2995 m	2997 m	dp	2995 s-m	3003 s-m	dp	2992 m	3000 m	dp	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{-P})$
2933 st-m			2970 st-m	2973 ss	dp	2942 m			$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{-M})$
2925 Sch	2928 sst	p		2932 sst	p		2933 sst	p	$\nu_3(\text{CH}_3\text{-P})$
2896 m	2898 st-m	p	2915 m	2907 s-m	p	2900 Sch	2895 m	p	$\nu_3(\text{CH}_3\text{-M})$
2835 s	2833 s-m	p		2835 s-m	p		2825 s	p	$2 \times \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1422 m, br	1421 s-m	dp	1428 m	1427 s-m	dp	1427 m	1428 s-m	dp	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{-P})$
	1414 s-m	dp		1419 s-m	dp	1416 m	1418 s-m	dp	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{-M})$
1309}st	1313 sss	p	1311}sst	1310 sss		1305}st	1300 sss		$\delta_s(\text{CH}_3\text{-P})$
1301}st			1306}sst			1298}st			$\delta_s(\text{CH}_3\text{-M})$
1195 Sch	1198 st	p	1205 m	1208 st-m	p	(1176)	1172 sst	p	$\rho(\text{CH}_3\text{-P})$
937 m	940 s	p	930 m	931 s	p	927 s	927 s	p	$\rho(\text{CH}_3\text{-M})$
680 sst	(682)		735 st-m	694 ss	dp	725 st-m	684 ss		$\rho(\text{CH}_3\text{-M})$
			685 s-m			(690)			$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2)$
760 m	757 s-m	dp	752 s-m	756 s-m	dp	746 st-m	749 s-m	dp	$\nu_3(\text{PC}_2)$
731 s	741 sst	p	711 ss	717 st	p	695 Sch	712 st	p	$\nu_{\text{as}}(\text{MC}_2)$
(680)	682 s-m	dp	591 st-m	593 st-m	dp	530 st-m	532 m	dp	$\nu_3(\text{MC}_2)$
584 st-m	583 st	p	542 m	546 sst	p	490 m	494 sst	p	$\delta_2(\text{MC}_2) +$
	285 s	p		280 s	dp		287 Sch		$\delta_{\text{as}}(\text{PC}_2)$
	261 s-m	dp					276 s-m	dp	$\delta_s(\text{PC}_2)$
	210 s-m	p		220 s-m	p		205 s-m	p	$\delta(\text{MC}_2) +$
	167 m	dp		160 st-m	dp		141 m	dp	$\delta(\text{CMO})$
	145 st-m	dp		137 st-m	dp		115 st	dp	$\delta(\text{CMO})$

^a sst, sehr stark, st, stark, m, mittel, s, schwach, ss, sehr schwach, Sch, Schulter und br, breit. In Klammern angeführte Frequenzen sind an anderer Stelle bereits erwähnt. Angaben in cm^{-1} .

IV. DIE SPEKTREN DER DIMETHYLARSINATE

Im Vergleich zu den besprochenen Phosphinaten konnte hier kein so umfassendes Datenmaterial gesammelt werden. So sind auf Grund der geringen Löslichkeit der Aluminiumverbindung nur die $^1\text{H-NMR}$ -Daten des Dimethyl-gallium- und -indiumprodukts zugänglich⁹. IR- und Raman-spektren der Schmelzen sind wegen beginnender Zersetzung nicht zu erhalten und nur die Löslichkeitseigenschaften des Galliumderivats erlauben Aufnahmen der Lösungen in CCl_4 und C_6H_6 .

Zumindest für das Gallium- und Indium-produkt zeigen die Molekulargewichtsbestimmungen, die Protonenresonanzspektren und die Schwingungsspektren, dass auch hier der Säurerest $[(\text{CH}_3)_2\text{AsOO-}]$ als zweizählige Brücke fungiert (Strukturmodell (I), Phosphor gegen Arsen vertauscht).

Die AsO_2 -Valenzschwingungen können also als charakteristische Schwingungen des Rings angesehen werden. Sie liegen, wie erwartet, im Bereich der entsprechenden Schwingungen des freien Kadodylsäureanions $[\text{NaOOAs}(\text{CH}_3)_2]^1$ zwischen $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ (zum Vergleich: $\nu(\text{As=O})$ zwischen $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{As-O})$ zwischen $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$). In diesem Bereich sind aber auch die $\rho(\text{CH}_3)$ -Deformationsbewegungen der $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierungen zu erwarten. Da diese im IR-Spektrum ebenfalls mit hoher Intensität auftreten können, ist die eindeutige Zuordnung der AsO_2 -Valenzen erschwert.

TABELLE 3

WICHTIGE IR- UND RAMAN-DATEN^a

Festkörper		Schmelze		Lösung		Zuordnung
IR (Int.)	RE (Int.)	IR (Int.)	RE (Int.)	IR (Int.)	RE (Int.)	
$[(CH_3)_2AlOOP(CH_3)_2]_2$						
1148 sst, br		1192 sst 1142 m	(1195) 1150 ss, br 1117 m p	1185 sst		$\nu_{as}(PO_2\text{-Gegent.})$ $\nu_{as}(PO_2\text{-Gleicht.})$ $\nu_s(PO_2\text{-Gleicht.})$ $\nu_s(PO_2\text{-Gegent.})$
1100 sst, br		1102 sst, br	1100 ss dp	1090 sst		
545 m		528 s-m	520 Sch p	533 s-m	525 s, br	$\delta_s(PO_2)$
485 Sch		490 Sch	475 st-m, br p	482 ss		$\nu(AlO) + \delta(CPO)$
420 s-m, br		416 m	419 ss 360 s, br (285)	429 s 370 ss		$\delta(CPO)$ $\delta(CPO) + \delta_s(AlC_2)$
$[(CH_3)_2GaOOP(CH_3)_2]_2$						
1128 sst, br		1170 sst 1125 sst	1171 ss 1125 s 1090 m p	1175 sst		$\nu_{as}(PO_2\text{-Gegent.})$ $\nu_{as}(PO_2\text{-Gleicht.})$ $\nu_s(PO_2\text{-Gleicht.})$ $\nu_s(PO_2\text{-Gegent.})$
	1108 s-m 1071 m		1078 ss dp	1068 sst	1120 s 1085 m	dp p
1058 sst		1072 sst	1078 ss dp			
515 Sch		502 s-m	517 s-m p	490 s, br	463 s	$\delta_s(PO_2)$
492 s	505 sss					
445 m, br		450 s-m, br		445 s-m, br		$\delta(CPO)$
375 s-m	393 m 350 Sch	385 s	396 s p		400 s 382 s	$\nu(GaO) + \delta(CPO)$
$[(CH_3)_2InOOP(CH_3)_2]_2$						
1103 sst		1150 st 1132 sst	1137 Sch dp	1156 sst		$\nu_{as}(PO_2\text{-Gegent.})$ $\nu_{as}(PO_2\text{-Gleicht.})$
	1128 s-m 1054 st-m 1042 s-m		1077 m p		1132 s 1076 m	dp p
1054 sst		1063 sst	1060 Sch dp	1052 sst		$\nu_s(PO_2\text{-Gegent.})$
522 m	(530)	(490)	(494)	478 s-m	(494)	$\delta_s(PO_2)$
421 m	454 ss?	445 m, br	450 s dp	440 m		$\delta(CPO)$
	390 s		390 s-m p	385 ss		$\delta(CPO) + \nu(InO)$
	342 s-m 322 s		340 sss? dp			

^a Angaben in cm^{-1} .

Die Schwingungsspektren der drei festen Dimethylarsinate sind im fraglichen "AsO₂-Bereich" nahezu identisch, sodass auch für die Aluminiumverbindung die Brückenfunktion der (CH₃)₂AsOO-Gruppe gesichert erscheint. Die physikalischen Eigenschaften (geringe Löslichkeit und geringe Flüchtigkeit) lassen hier aber einen Assoziationsgrad grösser als 2 vermuten.

Für den M₂O₄As₂-Ring der dimeren Moleküle können dieselben Symmetriemöglichkeiten diskutiert werden, wie für die Dimethylphosphinate. Aus den angegebenen Gründen muss die Diskussion im wesentlichen auf die Spektren der Festkörper begrenzt bleiben, was aber keine genauen Aussagen bezüglich der Ringsymmetrien zulässt.

Die IR-Spektren weisen zwischen $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ (neben anderen) zwei sehr intensive Bandenpaare auf, die den asymmetrischen und symmetrischen AsO_2 -Valenzbewegungen zuzuordnen sind. Diese Aufspaltungen (evt. in Gleich- und Gegen-takt-schwingungen) deuten darauf hin, dass das Achtringsystem von niederer Symmetrie ist. Zumindest im Falle des Dimethylgalliumprodukts lässt sich zeigen, dass diese Aufspaltungen möglicherweise durch Kristalleffekte bedingt sind, denn im Spektrum der CCl_4 -Lösung sind nur zwei intensive Banden zu finden, welche sehr schwache, meist als Schultern ausgeprägte Begleiter besitzen (die Schultern entsprechen den "verschwundenen" Banden). Vergleichbare, nur im Festkörperspektrum auftretende Aufspaltungen sind auch im Bereich der MC_2 - und AsC_2 -Valenzschwingungen zu beobachten. Es ist demnach nicht auszuschließen, dass die Grundgerüste der dimeren Arsinat hochsymmetrisch sind (und z.B. wie die Ringsysteme der Phosphinate die Symmetrie C_{2h} besitzen), doch ist an Hand der erhaltenen spektroskopischen Daten kein exakter Nachweis zu führen.

Tabelle 4 enthält die Frequenzwerte der Spektren der festen Dimethylarsinate des Aluminiums, Galliums und Indiums. Zusätzlich sind im Falle der Galliumverbindung die Daten der Lösung in CCl_4 und C_6H_6 mit angeführt. Zum Vergleich und zur Erleichterung der Zuordnungen wurden die Spektren der Kakodylsäure^{1,16}, deren Natriumsalz¹ und einiger cyclischer Organosilylester von Methylarsonsäure¹⁷ mit herangezogen.

V. EXPERIMENTELLES

Die Dimethyl-phosphinate und -arsinate der Elemente Aluminium, Gallium und Indium wurden nach bekannten Arbeitsvorschriften hergestellt^{6,9}. Auch für die Gewinnung der Ausgangsprodukte $(\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁸, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁹ und $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ ²⁰ kann auf die Literatur verwiesen werden. Dimethylarsinsäure wurde käuflich erworben und durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. Es muss noch erwähnt werden, dass weder Aluminiumtrimethyl (bzw. dessen Ätheradditionsprodukt) noch die Trialkyle des Galliums mit $(\text{CH}_3)_3\text{AsOOH}$ Reaktionsprodukte der gewünschten Zusammensetzung liefern, falls Benzol als Lösungsmittel bei der Umsetzung verwendet wird. Man erhält hierbei ölige, teilweise auch zähviskose Rückstände wechselnder Zusammensetzung. Eine Reinigung durch Destillation oder Sublimation ist nicht gelungen. Als geeignet haben sich dagegen die sorgfältig gereinigten Lösungsmittel Pentan oder Äther erwiesen, in denen die Arsinat als farblose Feststoffe anfallen und auch ohne zusätzliche Reinigung zufriedenstellende Analyseergebnisse liefern.

Die IR-Spektren wurden kapillar oder als Nujol-bzw. Hostaflon-suspensionen zwischen CsI-Scheibenmaterialien mit den Beckman Geräten IR 10 und IR 12 aufgenommen. Für die Registrierung der Ramanspektren stand ein Spektrophotometer der Firma Coderg, PH 0, zur Verfügung. Die Anregung erfolgte mit der blaugrünen 4880 Å Linie eines Argon-Krypton-Mischgaslasers.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. Fluck danken wir vielmals für die grosszügige Bereitstellung von Institutsmitteln. Herrn Dr. R. Reinmann von der Schweizerischen Aluminium-AG gilt unser Dank für die neuerliche Spende von metallischem Gallium. Der Deut-

695	705 s	728 st	728 m	701 sst, br	701 sst, br	ρ(CH ₃ -As)+(-M)
672}st	(671)	690 ss	690 ss	640 st-m	640 st-m	} ν _{as} (AsC ₂)
658 Sch	657 m	651 st-m	651 m	630 st	630 st	
621 s	624 sst	611 ss	610 ss	648 m	648 m	} ν _{as} (AsC ₂)
(672)	671 s-m	582 st	580 st	p	p	
592 s-m	590 sss	540 st-m	541 st-m	dp	dp	} ν _{as} (MC ₂)
578 m	572 s-m	545 sst	545 sst	p	p	
488 st	505 sss	465}st-m	461 m, Sch		425 st	} ν _{as} (MC ₂)
(472)	451 st-m	451}st-m	451 st-m	(440)	375 Sch	
472 m	451 st-m	411 m	411 m	p	356 m	} ν _{as} (MO ₂)
		390 Sch			450 s	
	358 m	330 ss, Sch	330 s, br	dp	331 s-m	} δ _i (AsO ₂)
317 m	308 s	285 m	285 m		280 m	
						} ν _i (MO ₂)+δ(OAsC)
	249 s-m					} δ(OAsC)+δ(AsC ₂)
	227} s-m					
	220} s-m					} δ _i (AsC ₂)+δ _i (MC ₂)
	195 s				240 Sch	
	120 st-m				220 st	} δ(MC ₂)+δ(OMC)
					125 st, br	

* Angaben in cm⁻¹.

schen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die gewährte Sachbeihilfe und die Möglichkeit der Benutzung von Geräten zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 H. Olapinski, *Diplomarbeit, Universität Stuttgart*, 1971.
 - 2 B. Schaible, *Diplomarbeit, Universität Stuttgart*, 1971.
 - 3 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 63, s.dort weitere Lit.
 - 4 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 378 (1970) 245, s.dort weitere Lit.
 - 5 H. Olapinski und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) C53.
 - 6 G. E. Coates und R. N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1295.
 - 7 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 181.
 - 8 J. Weidlein und B. Schaible, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 386 (1971) 176.
 - 9 H. Schmidbaur und G. Kammel, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) P14.
 - 10 B. Schaible und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) C7.
 - 11 K. Moerdritzer, L. Maier und L. C. D. Groenewege, *J. Chem. Eng. Data*, 7 (1962) 307.
 - 12 N. Muller, P. C. Lauterbur und J. Goldensoni, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 3557.
 - 13 R. A. Nyquist, *J. Mol. Structure*, 2 (1968) 111.
 - 14 L. C. Thomas und R. A. Chittenden, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 781.
 - 15 H. M. M. Shearer und J. King, in G. E. Coates und K. Wade (Eds.), *Organometallic Compounds*, Vol. 1, Methuen, London, 1967, p. 354.
 - 16 M. P. Guha, *Science and Culture*, 7 (1941) 315.
 - 17 R. F. Keller, *Dissertation, Universität Stuttgart*, 1967.
 - 18 R. Dötzer und F. Engelbrecht, DAS 1 158977 vom 14.5.1960.
 - 19 E. Todt und R. Dötzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 321 (1963) 120.
 - 20 H. Reinhardt, D. Bianchi und D. Mölle, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 1656.
- J. Organometal. Chem.*, 43 (1972)