

Preliminary communication

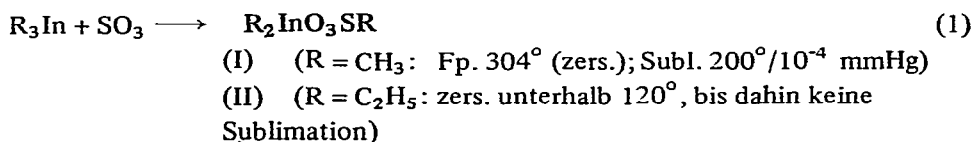
SO₃-Einschiebungsreaktionen bei Indiumtrialkylen

HANS OLAPINSKI¹ und JOHANN WEIDLEIN

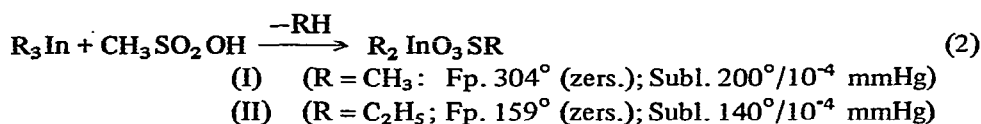
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Dezember 1971)

Wie Schwefeldioxid^{2, 3} oder Kohlendioxid⁴ so vermag auch Schwefeltrioxid eine Metall-Kohlenstoffbindung in Indiumtrialkylen zu sprengen. Setzt man die Lösungen von Trimethylindium oder Triäthylindium in CH₂Cl₂ bei -25 bis -30° mit SO₃ (ebenfalls mit CH₂Cl₂ verdünnt⁵) im Verhältnis 1/1 um, so gelangt man nach Gl. 1 zu Dialkyliindiumalkansulfonaten:



Diese Sulfonsäurederivate fallen sofort als farblose Festkörper an und können (nach beendeter SO₃-Zugabe und langsamem Anwärmen auf Raumtemperatur) gut isoliert werden. Sie sind gegenüber Sauerstoff und Wasser unempfindlich und lösen sich in unpolaren organischen Lösungsmitteln nicht merklich. Dagegen sind sie in Methanol, Äthanol und auch in Wasser ohne Zersetzung gut löslich. Verbindungen dieser Art lassen sich auch durch Umsetzung der Indiumtrialkyle mit Methansulfonsäure nach Gl. 2 darstellen:



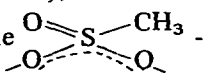
Im Schwingungsspektrum von festem I findet man zwei Ramanlinien, bzw. fast frequenzgleich zwei intensive IR-Absorptionen (bei 1180 und 1060 cm⁻¹), welche zweifelsfrei S-O-Valenzbewegungen zugeordnet werden müssen. Das IR- und Raman-spektrum der wässrigen Lösung ist, mit der Ausnahme weniger, der In (CH₃)₂-Gruppierung

TABELLE I
WICHTIGE IR- UND RAMANDATEN

| $(\text{CH}_3)_2\text{InO}_3\text{SCH}_3$ | | | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InO}_3\text{SCH}_3$ | | | Zuordnung |
|---|------------------|---------------|--|------------------|---------------|--|
| IR | H ₂ O | RE | IR | H ₂ O | RE | |
| fest | H ₂ O | fest | fest | H ₂ O | fest | H ₂ O |
| 1180 sst(br) | 1221 sst | | 1240 (Sch) | 1215 sst | 1230 sst(Sch) | $\nu(\text{S}=\text{O})$ (Brücke) |
| 1125 (Sch(?)) | 1184 (Sch) | 1172 st | 1189 sst | 1178 (Sch) | 1180 st | $\nu_{\text{As}}(\text{SO}_3)$ (E) |
| 1059 st | 1055 m | 1167 s-m | 1160 m(Sch) | 1052 st | 1160 s(Sch) | $\delta_s(\text{CH}_3)$ bzw. $\omega(\text{CH}_2-\text{In})$ |
| | | 1063 st-m | 1050 st | 788 st-m | 1055 st | $\delta_s(\text{CH}_3-\text{S})$ (+ $\nu_{\text{As}}(\text{SO}_2-\text{Br})$) |
| 782 st-m | 785 m | 783 m | 1040 st-m | Lösungsmittel | 783 m | $\nu_s(\text{SO}_2)$ (Brücke (?)) |
| 571 st-m | Lösungsmittel | Lösungsmittel | 781 st-m | Lösungsmittel | 568 m(br) | $\nu(\text{C}-\text{S})$ |
| 551 st | Lösungsmittel | 552 st-m | 563 st-m | Lösungsmittel | 570 s-m,p | $\delta(\text{SO}_2)$ (A1) |
| 516 st-m | Lösungsmittel | 510 sst | 518 st-m | Lösungsmittel | 525 ss,dp | $\nu_{\text{As}}(\text{InC}_2)$ |
| 340 s(br) | Lösungsmittel | 348 s | 472 s | Lösungsmittel | 474 sst | $\nu_s(\text{InC}_2)$ |
| | | | 337 s | Lösungsmittel | 338 s | $\delta(\text{CSO})$ (E) |

angehöriger Linien, mit dem eines gelösten Alkalimethansulfonats⁶ identisch. Das ¹H-NMR-Spektrum der Lösung in D₂O zeigt bei +4Hz und bei -167Hz (60 MHz, TMS als externer Standard) zwei Signale mit dem Flächenverhältnis 2/1, wobei das SCH₃-Signal (-167 Hz) dieselbe chemische Verschiebung besitzt, wie in D₂O-Lösungen von KO₃SCH₃. Zusammen mit dem kryoskopisch in Wasser ermittelten Molekulargewicht von 116 (ber. 240.6) lassen sich diese Beobachtungen dahingehend deuten, dass Dimethylindiummethansulfonat in Wasser (und vermutlich auch in einfachen Alkoholen) in die Bruchstücke (CH₃)₂In⁺ und CH₃SO₃⁻ dissoziiert ist. Entsprechende Ergebnisse liefert die Untersuchung der Verbindungen II und III.

Zwar sind in den Schwingungsspektren der Substanzen I, II und III beim Übergang vom festen zum gelösten Zustand keine markanten Frequenzverschiebungen festzustellen, auch ändert sich die Bandenzahl nicht entscheidend, doch spricht die Flüchtigkeit der Sulfonate gegen ein rein ionisches Bauprinzip im festen Zustand. Die Löslichkeit von z.B. I und III in reinem Pyridin erhärtet diese Vermutung. Ausserdem zeigen die IR-Spektren der Pyridinlösungen drei intensive Absorptionen (1250, 1140 und 1035 cm⁻¹), die nur SO-Valenzbewegungen zuzuordnen sind. Diese drei Banden sprechen

für eine  - Brücke, wie man sie auch in den zwei- oder dreifach assoziierten Dialkylaluminium- oder -galliumhomologen^{1,7} anzunehmen hat. (Z.B. für [(CH₃)₂GaO₂(O)SCH₃]₃: ν(S=O) 1265 cm⁻¹, ν_{as}(SO₂) 1161 cm⁻¹ und ν_s(SO₂) 1022 cm⁻¹).

Nach den Spektren der Feststoffe muss hier trotz dieser Befunde das Sulfonat-ion in gewisser Weise vorgebildet sein. Dies ist unter Beibehaltung der Brückenfunktion nur dann denkbar, wenn alle drei Sauerstoffatome der Sulfonatgruppierung in etwa derselben Art mit Indiummetallatomen in Wechselwirkung treten. Dem Metallatom kommt dann eine Koordinationszahl grösser als vier, evtl. die beim In nicht seltene Koordinationszahl 5, zu⁸.

In Tab. 1 sind wichtige IR- und Ramandaten der festen und in Wasser gelösten Verbindungen I und III enthalten. Aufspaltungen und Verbreiterungen der intensiven SO-Absorptionen im IR-Spektrum von festem III sind möglicherweise auf die Brückenfunktion der Sulfonatgruppe zurückzuführen.

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Fluck vielmals für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Herrn Dr. R. Dötzer sind wir für die Überlassung einer In-Mg-Legierung zu Dank verpflichtet, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Möglichkeit der Benutzung von Geräten.

LITERATUR

- 1 H. Olapinski, *Teil der Dissertation*, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- 2 A.T.T. Hsieh, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 293.
- 3 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 63.
- 4 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 378 (1970) 245.
- 5 H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 367; *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 77.
- 6 A. Simon und H. Kriegsmann, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 1718; *Z. Phys. Chem.*, 204 (1955) 369.
- 7 G.E. Coates und R.N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1295.
- 8 H.-D. Hausen, *Z. Naturforschung, B*, im Druck und unveröffentlichte Ergebnisse.

J. Organometal. Chem., 35 (1972)