

SO₂-EINSCHIEBUNGSREAKTIONEN BEI ALUMINIUM-, GALLIUM- UND INDIUMALKYLVERBINDUNGEN*

JOHANN WEIDLEIN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 12. März, 1970)

SUMMARY

Sulfur dioxide can be inserted into bonds between carbon and the elements aluminium, gallium and indium. Organometallic aluminium compounds such as R₃Al (R = CH₃, C₂H₅), R₂AlX (R = CH₃, C₂H₅ and X = F, Cl, Br, SCN) and RAlX₂ (R = CH₃, C₂H₅ and X = Cl, Br) react with three, two or one mole SO₂ according to the number of Al-C bonds present. The properties of these insertion compounds and their IR spectra are discussed. Trimethylgallium and trimethylindium react with SO₂ with the cleavage of only one metal-C bond. The solid dimethylmetal sulfinates are dimeric and soluble in nonpolar solvents. The vibrational spectra (IR, Raman) point to 8-membered ring skeletons, M₂O₄S₂ (M = Ga, In).

ZUSAMMENFASSUNG

SO₂ wird in die Bindungen zwischen Kohlenstoff und den Elementen Aluminium, Gallium und Indium eingeschoben. Metallorganische Aluminiumverbindungen, wie R₃Al (R = CH₃, C₂H₅), R₂AlX (R = CH₃, C₂H₅ und X = F, Cl, Br, SCN) und RAlX₂ (R = CH₃, C₂H₅ und X = Cl, Br) reagieren je nach der Zahl der vorhandenen Al-C-Bindungen mit drei, zwei oder einem Mol SO₂. Die Eigenschaften und IR-Spektren dieser Einschiebungverbindungen werden diskutiert. Trimethylgallium bzw. -indium reagiert mit SO₂ nur unter Spaltung einer Metall-C-Bindung. Die festen Dimethylmetall-sulfinat sind dimer und in unpolaren Lösungsmitteln löslich. Die Schwingungsspektren (IR und Raman) deuten auf achtegliedrige Ringgerüste M₂O₄S₂ (M = Ga, In) hin.

I. EINLEITUNG

An zahlreichen Beispielen ist die Spaltung von Metall-C-Bindungen mit SO₂ aufgezeigt worden. Während die Alkylverbindungen von Zinn¹ und Blei^{2,3} sogenannte *O*-Sulfinate [mit M-O-S(R)-O-Gruppen] liefern, entstehen mit Zink⁴⁻⁶ und Quecksilberalkylen^{4,7} auch *S*-Sulfinate mit M-S(O)-OC-Gruppierungen. Bis Anfang 1969 war bei den Elementen der III. Hauptgruppe nur die Umsetzung von

* Auszugsweise vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung in Hamburg 1969, siehe Ref. 36.

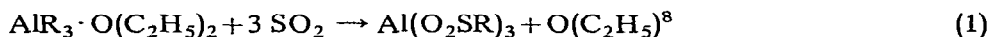
Aluminiumtrialkylen mit Schwefeldioxid bekannt⁸. Sie wurde zur Darstellung von Alkansulfinsäuren (durch Hydrolyse der primär entstehenden Aluminiumsalze dieser Säuren) ausgenutzt. Ein spektroskopischer Beweis für die vermutete-Sulfinatoform lag nicht vor. Der Nachweis für das Vorliegen von M-O-S(R)-O-Gruppierungen bei SO₂-Einschiebungsverbindungen von Triäthylgallium⁹ bzw. Trimethylthallium¹⁰ wurde erst kürzlich durch Arbeiten erbracht, die sich mit den Eigenschaften und den Schwingungsspektren (IR und Raman) dieser Derivate befassen.

In der vorliegenden Publikation werden die Eigenschaften und IR-Spektren von Al(O₂SCH₃ bzw. O₂SC₂H₅)₃ sowie die Darstellung, Eigenschaften und Schwingungsspektren von Dimethylgallium- bzw. Dimethylindium-methansulfinat behandelt. Weiterhin wird über Umsetzungen von Aluminiumalkylverbindungen der Art R₂AlX und RAlX₂ (mit R = CH₃, C₂H₅ und X = F, Cl, Br, SCN) mit SO₂ berichtet. Die IR-Spektren werden diskutiert.

IIA. DIE UMSETZUNG VON TRIMETHYLALUMINIUM, -GALLIUM UND -INDIUM MIT SO₂

Die Reaktion von Trimethylaluminium-ätherat mit Schwefeldioxid in Äther, Pentan oder Hexan bei -50° liefert in nahezu quantitativer Ausbeute und hoher Reinheit das Trisulfinat des Aluminiums. Der rein weisse, hygroskopische Festkörper ist sauerstoffempfindlich und in unpolaren Lösungsmitteln, aber auch in flüssigem SO₂, völlig unlöslich. (Wegen der ausserordentlich hohen Reaktionswärme ergeben entsprechende Umsetzungen des reinen Trimethylaluminiums mit SO₂ auch bei Temperaturen um -70° gelbliche Produkte uneinheitlicher Zusammensetzung.) Die Eigenschaften der Äthylverbindung sind identisch. Beide Sulfinat sind bis etwa 300° thermisch stabil.

Nach Gleichung (1) werden je Mol Trialkyl drei Mol SO₂ aufgenommen. Im



Gegensatz dazu reagiert Trimethylgallium und -indium mit Schwefeldioxid nur im Verhältnis 1/1, d.h. Spaltung von nur einer Metall-C-Bindung. (Versuchsbeschreibung siehe Ref. 9.) Man erhält Dimethylgallium-methansulfinat (Schmp. 40-42°,

TABELLE 1

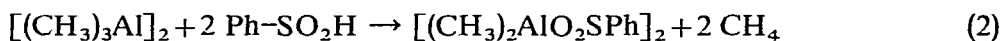
AUSZUG AUS DEM MASSENSPEKTRUM^a VON DIMETHYLINDIUM-METHANSULFINAT

<i>m/e</i>	Zuordnung	Int.	<i>m/e</i>	Zuordnung	Int.
448	(CH ₃) ₆ In ₂ (SO ₂) ₂ ⁺	ss	194	(CH ₃) ₂ InSO ₂ ⁺	sst
433	(CH ₃) ₅ In ₂ (SO ₂) ₂ ⁺	s	179	InSO ₂ ⁺	st
418	(CH ₃) ₄ In ₂ (SO ₂) ₂ ⁺	ss	163	InSO ⁺	s
403	(CH ₃) ₃ In ₂ (SO ₂) ₂ ⁺	ss	161	(CH ₃) ₂ InO ⁺	ss
388	(CH ₃) ₂ In ₂ (SO ₂) ₂ ⁺	s-m	145	(CH ₃) ₂ In ⁺	st
369	(CH ₃) ₅ In ₂ SO ₂ ⁺	m	130	CH ₃ In ⁺	st
339	(CH ₃) ₃ In ₂ SO ₂ ⁺	s	128	In-CH ⁺	m
309	CH ₃ In ₂ SO ₂ ⁺	s	115	¹¹⁵ In ⁺	sst
224	(CH ₃) ₃ InSO ₂ ⁺	sst	113	¹¹³ In ⁺	s-m
209	(CH ₃) ₂ InSO ₂ ⁺	sst			

^a In Tabelle 1 sind nur Bruchstücke mit ¹¹⁵In aufgeführt.

Sdp. 58°/10⁻³ mm) und Dimethylindium-methansulfinat (Schmp. etwa 180° unter zers., Subltpt. 145°/10⁻⁴ mm). Beide Reaktionsprodukte sind hygroskopisch und sauerstoffempfindlich. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen weisen die Galliumverbindung als dimer aus (gef. 350, ber. für dimer 357.8). Das Indiumhomologe besitzt für Molekulargewichtsbestimmungen eine zu geringe Löslichkeit. Hier gibt aber die Analyse des Massenspektrums Aufschluss über den Assoziationsgrad. In Tabelle 1 sind einige mit grösster Intensität auftretende Massenzahlen mit den zugehörigen Molekülbruchstücken enthalten. Neben dem sehr starken monomeren Molekülpeak (224) findet man höhere, offensichtlich aus dem dimeren Molekül stammende Bruchstücke. Das Isotopenverhältnis ¹¹⁵In und ¹¹³In wird für alle Peaks der Bruchstücke gefunden. Da keine Anzeichen für das Auftreten höherer Assoziate beobachtet werden, spricht das Massenspektrum für das Vorliegen eines dimeren Moleküls.

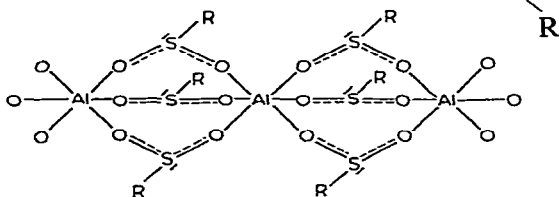
Eine Aluminiumverbindung der Zusammensetzung [R₂AlO₂SR]₂ (mit R = CH₃ oder C₂H₅) ist bislang nicht bekannt. Zwar konnte gemäss Gl. (2) Dimethyl-



aluminium-benzolsulfinat¹¹ dargestellt werden, die analoge Reaktion mit Methan- oder Äthansulfinsäure scheitert jedoch an der Zersetzlichkeit dieser Säuren. Die entstehenden Produkte zeigen zwar charakteristische -O-S(R)-O- und AlC₂-Ultra-rotabsorptionen (siehe unten), doch entsprechen die Analysenwerte nicht den theoretischen Erwartungen¹².

II B. SCHWINGUNGSSPEKTREN UND STRUKTUREN

Wegen der Feinteiligkeit des Methyl- bzw. Äthylaluminium-sulfinsats konnten von diesen Verbindungen keine brauchbaren Ramanspektren registriert werden. Ein Vergleich der Ultrarotspektren dieser röntgenamorphen Sulfinsäurederivate mit den Spektren der vorgenannten SO₂-Einschiebungsverbindungen von z.B. Zinn¹ und Blei^{2,3} lässt erkennen, dass auch die Trisulfate des Aluminiums in der O-Sulfinatoform vorliegen. Charakteristisch für diese Strukturform sind sehr intensive IR-Absorptionen im Bereich der SO₂-Valenzfrequenzen des freien Sulfinations [-OS(R)-O]⁻ bei etwa 1000 cm⁻¹¹³. S-Sulfinatogruppierungen können mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da sie S=O-Valenzschwingungen um oder über 1100 cm⁻¹ zeigen müssten⁴⁻⁶. Nach den Eigenschaften und den IR-Spektren kann für die offensichtlich hochpolymeren Trisulfate des Aluminiums folgende Struktur mit sechsfach koordinierten Al-Atomen und -O-S-O- Brücken vorgeschlagen werden:



Spektroskopisch ist zwischen einer solchen kettenförmigen Struktur und einer durchaus möglichen Raumnetzstruktur nicht zu unterscheiden. Damit können die Trisulfate den Dichloro-¹⁴ bzw. Difluorophosphaten¹⁵ des Aluminiums zur Seite gestellt

werden, wo ebenfalls sechsfach koordinierte Al-Atome durch zweizählige Liganden ($\begin{matrix} -O \\ -O \end{matrix} \text{P}Cl_2$ bzw. $\begin{matrix} -O \\ -O \end{matrix} \text{P}F_2$) verknüpft sind.

Für die Zuordnung der IR-Spektren kann man in erster Näherung davon ausgehen, dass sie aus Banden der O_2SR -Gruppe (Symmetrie C_3) und der AlO_6 -Oktaeder zusammengesetzt sind. Der Vergleich mit den Spektren des Dichlorophosphats¹⁴ und Natriumsulfins¹³ erleichtert die Zuordnung. In Tabelle 2 sind die genauen Frequenzwerte der Spektren von $Al(O_2SCH_3)_3$ und $Al(O_2SC_2H_5)_3$ und ihre Zuordnung wiedergegeben.

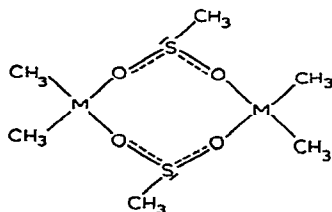
TABELLE 2

IR-SPEKTREN VON $Al(O_2SCH_3)_3$ UND $Al(O_2SC_2H_5)_3$

$Al(O_2SCH_3)_3$	$Al(O_2SC_2H_5)_3$	Zuordnung
3009 ^a s ^b	2978 ^a s-m ^b	$\nu_{as}(CH_3)$
2938 s-m	2940 m (br)	$\nu_s(CH_3)$ und $\nu_{as}(CH_2)$
	2880 m	$\nu_s(CH_2)$
1411 st-m	1458 s-m	$\delta_{as}(CH_3)$
	1413 s-m	$\delta(CH_2)$
1299 m	1380 s	$\delta_s(CH_3)$
	1310 } 1235 } ^{ss}	$\delta(CH_2)$
1060 (Sch)	1055 (Sch)	$\nu_{as}(SO_2) \left\{ \begin{array}{l} +\nu(C-C) \\ +\rho(CH_3) \end{array} \right.$
994 sst (br)	999 sst. (br)	
	975 Sch	$\nu_s(SO_2) \left\{ \begin{array}{l} +\nu(C-C) \\ +\rho(CH_3) \end{array} \right.$
945 st (Sch)	948 st (Sch)	
	789 st-m	$\rho(CH_2)$
699 m	690 st-m	$\nu(C-S)$
590 st (br)	630 st } 580 m }	$\delta(SO_2) + \nu(AlO_6)$
	522 m	$\delta(C-C-S)$
456 st	460 st	$\delta(SO_2)$
360 st	374 st	$\delta(AlO_6) + \delta(C-C)$
295 ss	300 s }	$\delta(COS)$
200 (Sch)		

^a In cm^{-1} . ^b sst=sehr stark, st=stark, m=mittel, s=schwach, ss=sehr schwach, (Sch)=Schulter und (br)=breit.

Für die Struktur der dimeren Verbindungen $[(CH_3)_2MO_2SCH_3]_2$ ergibt sich ein Achtring:



[**(I)** M = Ga ; **(II)** M = In]

Hierfür spricht einmal das Schwingungsspektrum, das die intensiven SO₂-Frequenzen der $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{matrix}$ SR-Gruppe aufweist, zum anderen das ¹H-KMR-Spektrum der Galliumverbindung. Letzteres zeigt nur zwei Resonanzsignale mit dem Flächenverhältnis 2/1, wobei die intensivere Linie bei etwa -0.1 ppm (TMS-Standard) auftritt und für (CH₃)₂Ga-Protonen spezifisch ist¹⁶⁻¹⁸.

Zahlreiche Symmetriemöglichkeiten können für diese Ringstruktur diskutiert werden. {Siehe dazu Diskussion des Schwingungsspektrums von [(C₂H₅)₂GaO₂S-C₂H₅]₂.⁹} Um die Form des Grundgerüsts M₂O₄S₂ festzulegen, genügt zunächst die Betrachtung der SO₂-Valenzschwingungen. Da ihre Frequenzwerte weit genug von den M-O-Schwingungen entfernt sind und daher wenig mit diesen koppeln, dürfen die SO₂-Valenzen im betrachteten 8-Ring als charakteristische Schwingungen angesehen werden. Streng genommen enthält aber jede Schwingung (S-O oder M-O) etwas vom Charakter der anderen.

Hat das Gesamtmolekül eine Strukturform hoher Symmetrie (C_{2h} oder S₂), dann sind im IR- und Raman-Spektrum jeweils nur eine asymmetrische und eine symmetrische SO₂-Schwingung zu erwarten. Auf Grund des hierbei geforderten Alternativgebots dürfen diese IR- und Ramanlinien nicht koinzidieren. Das Schwingungsspektrum von (I) zeigt aber frequenzgleiche IR- und Ramanbanden der O₂SR-Gruppierung. Weiterhin beobachtet man jeweils zwei asymmetrische und zwei symmetrische SO₂-Schwingungen. Folglich muss das Gesamtmolekül eine niedrigere Symmetrie (C₂ oder C_s) aufweisen. Das Achtringgerüst Ga₂O₄S₂ kann aber dennoch eine zentrosymmetrische Struktur (z.B. wenig gewellter Ring der Symmetrie C_{2h}) besitzen. Die Symmetrierniedrigung des Gesamtmoleküls ist möglicherweise durch die Stellung der an Schwefel gebundenen Liganden (CH₃-) bedingt.

Weniger übersichtlich ist das Schwingungsspektrum der Indiumverbindung (II). Auf Grund des hohen Schmelzpunktes und der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnten nur Spektren des Festkörpers registriert werden. Die Aufspaltung einzelner Banden (Tabelle 3) deutet eventuell auf verschiedenartige Strukturisomere hin.

An Hand eines reichhaltigen Vergleichsmaterials¹⁸⁻²¹ ist die Zuordnung der Schwingungen der MC₂-Gruppierung leicht zu bewerkstelligen. Diese Frequenzen sind von bemerkenswerter Lagekonstanz und für die MC₂-Gruppe ebenso charakteristisch, wie die SO₂-Schwingungen für die O₂SR-Gruppierung der O-Sulfinate. Eine Aufspaltung dieser Linien in Gleich- und Gegentaktbewegungen ist nicht zu erwarten. (Siehe dazu Ref. 9).

In Tabelle 3 sind die genauen Frequenzwerte der Spektren, die geschätzten relativen Intensitäten und Depolarisationsgrade, [nur für (I)], sowie die Zuordnungen für (I) und (II) enthalten. Zur Erleichterung der Zuordnung der wenig spezifischen M-O-Schwingungen wurden die Daten der Galliumalkoxide^{22,23} (X₂GaOR mit X=CH₃, C₂H₅, Cl, Br und R=CH₃, C₂H₅) und der Trimethylsiloxane von Gallium und Indium²⁴ mit herangezogen.

TABELLE 3

SCHWINGUNGSSPEKTREN^a VON DIMETHYLGALLIUM- UND DIMETHYLINDIUM-METHANSULFINAT

[(CH ₃) ₂ GaO ₂ SCH ₃] ₂ , flüssig			[(CH ₃) ₂ InO ₂ SCH ₃] ₂ , fest			Zuordnung
IR	RE	Depol.-grad	IR	RE	RE	
3006 (Sch)	3008 m	dp	2997 st (br)	3009 m	3009	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3-\text{S})$
2968 m	2968 m	dp	2985 (Sch)	2995 (Sch)	2995	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3-\text{M})$
2919 s-m	2920 sst	p	2933 st	2984 (Sch)	2984	$\nu_{\text{s}}[\text{CH}_3(-\text{S} \text{ und } -\text{M})]$
2906 (Sch)	2905 (Sch)		2922 (Sch)	2930 (Sch)	2930	
1418 } m	1412 s-m	dp	1419 } st-m	2915 sst	2915	
1409 }			1403 }			
1302 m	1300 ss (br)		1288 m	1418 (Sch)	1418	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1210 st-m	1210 st	p	1162 st-m	1403 s-m	1403	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3-\text{S})$
1017 sst	1011 m (Sch)	dp	1030 sst	1285 ss (br)	1285	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3-\text{M})$
993 (Sch)	973 st-m	p	999 sst	1162 st	1162	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ -Gegent.
972 sst	945 m (Sch)	dp	975 (Sch)	1025 s-m	1025	Gleicht. $\rho[\text{CH}_3(-\text{S})]$
943 st			951 st	993 st-m	993	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ -Gegent.
			932 m		929	
					912	
747 st	750 ss (br)		895 st		—	$\rho(\text{CH}_3-\text{M})$
704 st-m	704 st	p	717 st		—	$\nu(\text{C}-\text{S})$
601 st	600 s	dp	681 st	679 st	679	$\nu_{\text{s}}(\text{MC}_2)$
563 (Sch)			548 sst	545 s	545	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
546 st-m	545 sst	p	535 (Sch)		—	$\nu_{\text{s}}(\text{MC}_2)$
455 s-m (br)	453 ss		491 st-m	490 sst	490	
408 s-m	405 (Sch)			435 s	435	$\nu(\text{MO}_2)$
390 (Sch)	385 s-m	dp	411 st-m	404 s-m	404	$\delta(\text{MC}_2)$
328 s	331 s	dp	375 ss (Sch)		—	$\delta(\text{COS})$
263 s-m	262 m	p	339 s-m	338 s	338	$\delta_{\text{s}}(\text{GaC}_2)$
					—	$\delta_{\text{as}}(\text{In}-\text{C}_2)$
228 s	225 (Sch)		252 m (br)	248 ss	248	$\delta(\text{MC}_2)$
208 s-m	160 m	dp	225 s (Sch)		—	$\delta(\text{MO}_2) + \delta(\text{CSO})$
166 s			168 m	165 s-m	165	
			128 m (br)	132 m	132	

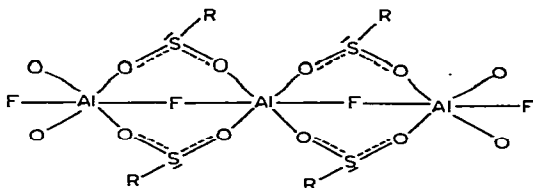
III. DIE REAKTION HALOGEN- UND PSEUDOHALOGENSUBSTITUIERTER ALUMINIUM-ALKYLVERBINDUNGEN

In Pentan oder Hexan gelöstes R₂AlX (mit X = F, Cl, Br, SCN²⁵ und R = CH₃, C₂H₅) reagiert mit SO₂ bei -50°. Es bilden sich rein weiße, hygroskopische und sauerstoffempfindliche Festkörper. Diese sind in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, aber, mit der Ausnahme der Fluoro- und Rhodanoverbindung, in flüssigen SO₂ löslich. Allerdings nimmt die Löslichkeit des Chlorids und Bromids nach einigen Tagen erheblich ab. Diese Erscheinung des "Alterns" kann möglicherweise durch eine strukturelle Umwandlung erklärt werden.

Disubstituierte Aluminiumalkyle (RAlHal₂ mit R = CH₃, C₂H₅ und Hal = Cl, Br) liefern mit Schwefeldioxid farblose, zähflüssige Öle, die sehr langsam zu weissen Festkörpern erstarren. Diese sind ausserordentlich hygroskopisch und thermisch nicht stabil. (Bei etwa 100° erfolgt rasche Zersetzung unter Schwarzfärbung. Auch zu heftiges Einleiten von SO₂ in die gekühlten Reaktionslösungen kann zur Bildung dunkel gefärbter Produkte Anlass geben.) Sie lösen sich gut in flüssigem SO₂, aber auch in unpolaren Lösungsmitteln. In Benzol zeigen sie das zweifache Formelgewicht. Je nach der Zahl der noch vorhandenen Alkylgruppen werden von den substituierten Aluminiumalkylen zwei bzw. ein Mol SO₂, je Mol Substitutionsprodukt, aufgenommen (= eingeschoben).

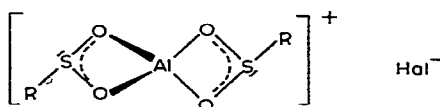
IIIB. SPEKTREN UND STRUKTUREN

Die grosse Ähnlichkeit der Eigenschaften des Fluorosulfinsats mit denen der Trisulfinate des Aluminiums, wie auch die nahezu vollständige Übereinstimmung der IR-Spektren lässt erkennen, dass auch hier ein hochpolymeres Produkt vorliegt. Neu im IR-Spektrum der Fluorverbindung ist eine Bande starker bis mittlerer Intensität bei 565 cm⁻¹. Sie kann durch Vergleich mit den Frequenzen des dimeren Al₂F₆²⁶ oder der drei- bzw. vierfach assoziierten Dialkylaluminium-fluoride²⁷ zwanglos einer Al-F-Al-Brückenschwingung zugeordnet werden. Damit entspricht der



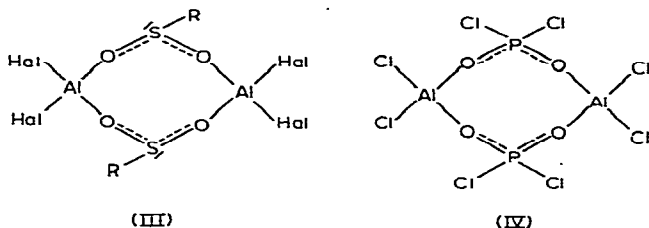
Aufbau des Fluoroaluminium-sulfinsats dem der Trisulfinate, wobei hier die Brückenfunktion einer O₂SR-Gruppe durch ein Fluoratom übernommen wird. Ebenso vermag die SCN-Gruppe eine der zweizähligen O₂SR-Spezies zu ersetzen.

Die gute Löslichkeit des Chlor- und Bromanalogen in flüssigem SO₂ deutet an, dass in diesen Fällen die Halogenatome keine Brücken ausbilden, um so für die maximal mögliche Koordinationszahl 6 am Aluminium zu sorgen. Die vorgeschlagene Struktur mit salzartigem Charakter erfordert ein Absorptionsspektrum, das

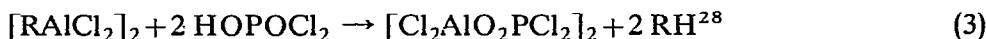


formal aus den Schwingungen der O_2SR - und AlO_4 -Gruppierung zusammengesetzt ist, und sich somit kaum von den Spektren der Trisulfinate unterscheidet. Man findet aber im Spektrum der Chlorverbindung zusätzlich eine Bande mittlerer Intensität bei etwa 530 cm^{-1} , die einer $Al-Cl$ -Valenzbewegung zugeordnet werden kann. Parallel mit der Abnahme der Löslichkeit in flüssigem SO_2 geht die Zunahme der Intensität dieser Bande. Dieser Sachverhalt kann dahingehend gedeutet werden, dass sich niedermolekulare Bruchstücke zu höher assoziierten Molekülen zusammenlagern in denen auch $Al-Cl$ -Valenzen vorhanden sind.

Die Struktur der dimeren Dichloro- bzw. Dibromosulfinate des Aluminiums (III) entspricht der Achtringform der Dialkylsulfinate von Al^{11} , Ga, In und Tl^{10} .

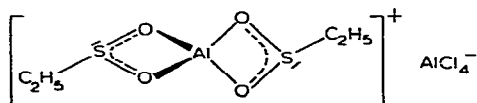


Grosse Ähnlichkeit im chemischen und physikalischen Verhalten zeigt eine entsprechende Verbindung der Dichlorophosphatreihe (IV). Die Darstellung ist nach Gl. (3) möglich:



Zusätzlich zu den charakteristischen SO_2 -Schwingungen werden die asymmetrischen und symmetrischen $AlHal_2$ -Valenzfrequenzen beobachtet. Zum Vergleich können die Frequenzen ν_1 , ν_8 , ν_{11} und ν_{16} der aussenständigen Halogenatome der dimeren Aluminiumhalogenide $Al_2Cl_6^{29}$ und $Al_2Br_6^{30}$ herangezogen werden.

In flüssigem SO_2 erfahren die Dihalogenosulfinate des Aluminiums offensichtlich eine strukturelle Umwandlung. So beobachtet man im Ramanspektrum der Lösung von $[Cl_2AlO_2SC_2H_5]_2$ in flüssigem SO_2^* eine intensive polarisierte Bande bei etwa 350 cm^{-1} , die im Spektrum der benzolischen Lösung* nicht auftritt. Auch ist das Verschwinden der in Benzol zu beobachtenden $\nu_3(AlCl_2)$ bei etwa 520 cm^{-1} von Bedeutung. Man kann diese Beobachtung erklären, wenn man für das Dichlorosulfinat in flüssigem SO_2 eine salzartige Strukturform annimmt:



Der starken Ramanbande bei 350 cm^{-1} gehört dann die totalsymmetrische $AlCl_4^-$ -Valenzschwingung an³¹.

Tabelle 4 gibt die wichtigsten IR-Frequenzen einiger Vertreter der hier besprochenen SO_2 -Einschiebungsverbindungen von Aluminiumalkylderivaten nebst der Zuordnung wieder.

* Dichloroaluminium-sulfinat kann nicht durch Destillation oder Sublimation gereinigt werden. Wegen starker Fluoreszenz sind die Ramanspektren der Lösungen qualitativ nicht einwandfrei. Oberhalb 700 cm^{-1} musste von einer Auswertung abgesehen werden.

TABELLE 4

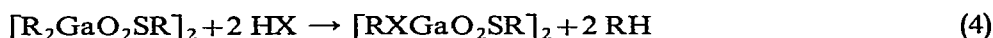
IR-SPEKTRUM ZWISCHEN ETWA 1000 UND 400 CM⁻¹

In cm⁻¹; L = O₂SCH₃, L' = O₂SC₂H₅.

FAIL' ₂	ClAIL ₂	BrAIL ₂	SCNAIL' ₂	(Cl ₂ AIL) ₂	(Br ₂ AIL') ₂	Zuordnung
999 } sst (br)	1002 sst (br)	1005 sst (br)	2096 sst	1040 sst	1020 } sst	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ } $\nu(\text{C}-\text{C})$ $\rho(\text{CH}_3)$ }
975 } sst (br)	950 sst (br)	975 } sst (br)	1004 sst (br)	993 sst	985 } sst	
948 st	950 sst (br)	950 } sst (br)	970 sst (br)	971 st-m	950 } sst	
789 m			820 s		784 st	$\nu[\text{C}-\text{S}(\text{N})]$
683 m	711 st-m	712 m	785 m		686 st-m	$\rho(\text{CH}_2)$
			682 m	717 m		$\nu(\text{C}-\text{S})$
635 st (br)	590 st (br)	580 st (br)	630 st (br)	601 st	585 sst (br)	$\nu_{\text{as}}(\text{AlCl}_2)$
565 st				582 st		$\delta(\text{SO}_2) + \nu(\text{AlO})$
	535 st-m			545 sst		$\nu(\text{AlF})$
						$\nu_s(\text{AlCl}_2)$
465 st-m	455 st	450 st (br)	500 m	462 st	455 st	$\nu_s(\text{AlCl})$
			452 st		410 sst	$\delta(\text{SCN})$
					385 st (Sch)	$\delta(\text{SO}_2)$
						$\nu_{\text{as}}(\text{AlBr}_2)$
						$\nu_s(\text{AlBr}_2)$

IV. REAKTIONEN DER DIALKYLGALLIUM-SULFINATE

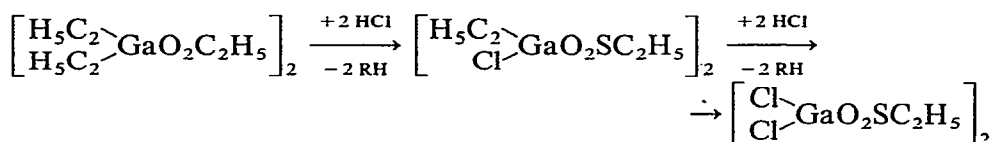
Substituierte Galliumalkyle der Art R_2GaHal (mit $R = CH_3, C_2H_5$ und $Hal = F, Cl, Br$) reagieren auch bei Temperaturen bis $+50^\circ$ nicht mit SO_2 . Alkylgalliumdihalogenide ($RGaHal_2$) lösen sich gut in flüssigem Schwefeldioxid, es findet aber ebenfalls keine Umsetzung statt. Die Reaktionsfähigkeit der Ga-C-Bindung ermöglicht es aber aus den Dialkylgallium-sulfinaten auf einfache Weise zu Verbindungen zu gelangen, die den Aluminiumverbindungen analog sind:



Nach Gl. (4) gelangt man durch Umsetzung von Diäthylgallium-sulfinat mit wasserfreier HCl^9 , HBr oder z.B. HAc im Verhältnis 1/1 zu Monosubstitutionsprodukten. Es handelt sich hierbei um farblose, viskose Öle, die im Hochvakuum unzersetzt destilliert werden können. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol und die Schwingungsspektren zeigen, dass bei diesen Operationen das ursprüngliche Achtringgerüst erhalten bleibt.

Die logische Folge dieser Reihe ist die Umsetzung im Verhältnis 1/2. So liefert Diäthylgallium-äthansulfinat mit der berechneten Menge ätherischer Salzsäure bekannten Gehalts ein zähflüssiges, farbloses Produkt der Zusammensetzung $Cl_2GaO_2SC_2H_5$. Wie das Al-Homologe ist diese Verbindung nicht mehr destillierbar (Zersetzung). In Benzol besitzt sie das zweifache Formelgewicht.

Der Verlauf der Gesamtreaktion:



ist leicht in den Spektren zu verfolgen. Hierfür sind die charakteristischen Ga-C- und Ga-Cl-Schwingungen besonders geeignet (Tabelle 5).

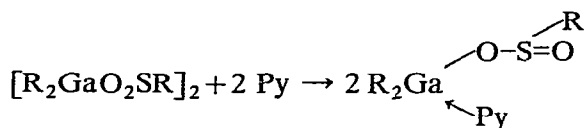
Dimethyl- und Diäthylgallium-sulfinat lösen sich auch sehr gut in Pyridin. Man beobachtet aber keine Adduktbildung, aus dem Lösungsmittel kann das Ausgangsprodukt unzersetzt zurückgewonnen werden. Das IR-Spektrum weist aber die Aufspaltung der dimeren Achtringmolekel nach. Die Lösung in Pyridin zeigt nicht mehr die charakteristischen Valenzfrequenzen der $-O=S(R)=O$ -Gruppe um 1000

TABELLE 5

	$\begin{array}{c} H_5C_2 \\ \diagdown \\ Ga- \\ \diagup \\ H_5C_2 \end{array}$		$\begin{array}{c} H_5C_2 \\ \diagdown \\ Ga- \\ \diagup \\ Cl \end{array}$		$\begin{array}{c} Cl \\ \diagdown \\ Ga- \\ \diagup \\ Cl \end{array}$
	IR	RE ^a	IR	RE ^a	IR
$\nu_{as}(GaC_2)$	578 st	576 m			
$\nu(GaC)$			568 st	567 sst	
$\nu_s(GaC_2)$	522 st-m	522 sst			
$\nu_{as}(GaCl_2)$					412 sst
$\nu(GaCl)$			362 sst	362 sst	
$\nu_s(GaCl_2)$					368 st-m

^a Siehe Ref. 9.

cm⁻¹ (wie z.B. die Lösung in CCl₄), sondern zwei neue, sehr intensive Absorptionen bei 1090 und 878 cm⁻¹. Hieraus ist zu ersehen, dass Pyridin den 8-Ring gesprengt haben muss:



Die höher frequente Bande besitzt im wesentlichen S=O-Charakter, während die Bande bei 878 cm⁻¹ der -O-S-Schwingung entspricht. Die Gruppierung M-O-S(R)=O ist auch in monomeren Verbindungen der Art (CO)₅MnOS(R)O mit Hilfe des Ultrarotspektrums nachgewiesen worden³². Vergleichbare, nur in überschüssigem Pyridin beständige "Addukte" liefern die Dialkylcarboxylate von Al und Ga³³. Additionsverbindungen von Pyridin an das dimere Achtringmolekül [Cl₄SbO₂-PCl₂]₂ können hingegen rein isoliert werden³⁴.

TABELLE 6

ANALYTISCHE DATEN

Verbindung	Schmp. (°C)	Mol.-Gew. gef. (ber.)	Analytische Daten, gef. (ber.) (%)				
			C	H	S	N oder Hal	Metall
Al(O ₂ SCH ₃) ₃	Zers. ~290		13.8	3.5	36.0		10.0
		(264.38)	(13.61)	(3.41)	(36.35)		(10.21)
FAI(O ₂ SC ₂ H ₅) ₂	Zers. 290		21.0	4.5	27.0	n. best.	11.2
		(232.24)	(20.66)	(4.33)	(27.60)	(8.18)	(11.59)
ClAl(O ₂ SCH ₃) ₂			11.0	2.9	28.8	15.9	12.5
		(220.64)	(10.89)	(2.74)	(29.07)	(16.07)	(12.22)
ClAl(O ₂ SC ₂ H ₅) ₂	135-140 unter Zers.		19.5	4.15	25.0	14.2	11.0
		(248.69)	(19.32)	(4.03)	(25.79)	(14.25)	(10.84)
BrAl(O ₂ SCH ₃) ₂			9.6	2.5	n. best.	29.9	10.4
		(265.1)	(9.06)	(2.81)	(24.19)	(30.15)	(10.18)
SCNAI(O ₂ SC ₂ H ₅) ₂			23.0	4.1	33.0	4.4	10.1
		(271.32)	(22.13)	(3.72)	(35.46)	(5.16)	(9.94)
[Cl ₂ AlO ₂ SCH ₃] ₂	87-90	348	6.5	1.7	17.85	40.2	15.0
	Zers. 95	(176.99)	(6.63)	(1.71)	(18.08)	(40.06)	(15.25)
[Cl ₂ AlO ₂ SC ₂ H ₅] ₂	Zers. 100	377	12.8	2.5	16.0	36.8	14.6
		(191.02)	(12.57)	(2.64)	(16.79)	(37.12)	(14.12)
[Br ₂ AlO ₂ SC ₂ H ₅] ₂	Zers. 90	545	8.1	1.6	n. best.	51.0	9.6
		(279.94)	(8.58)	(1.80)	(11.45)	(50.71)	(9.42)
[(CH ₃) ₂ GaO ₂ SCH ₃] ₂	40-42 ^a	350	20.3	5.0	18.1		38.4
		(178.89)	(20.14)	(5.07)	(17.93)		(38.97)
[(CH ₃) ₂ InO ₂ SCH ₃] ₂	180 ^b	(448)	16.3	4.1	14.5		50.5
	unter Zers.	(223.99)	(16.09)	(4.05)	(14.32)		(51.26)
[Cl ₂ GaO ₂ SC ₂ H ₅] ₂	Zers. 110	438	10.0	2.0	n. best.	31.2	30.1
		(233.76)	(10.28)	(2.16)	(13.72)	(30.34)	(29.82)
[$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Ga} \\ \diagup \\ \text{Ac} \end{array} \text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5$] ₂ ^c		510	29.2	5.5	12.3		27.2
		(250.96)	(28.72)	(5.22)	(12.78)		(27.78)

^a Sdpt. 58° (10⁻³ mm). ^b Sublpt. 145° (10⁻⁴ mm). ^c Sdpt. 130° (10⁻⁴ mm).

EXPERIMENTELLES

Sämtliche Reaktionen wurden unter sauerstofffreiem Stickstoff ausgeführt, die Glasapparaturen vor Beginn der Umsetzung sorgfältig ausgeheizt, die Lösungsmittel über Na destilliert. Die Aluminiumalkylverbindungen wurden nach den üblichen Verfahren hergestellt und mehrfach durch Destillation oder Sublimation gereinigt. Diäthylaluminium-rhodanid²⁵ ist unbeständig und lässt sich durch Destillation nicht reinigen. In den analytischen Daten der entsprechenden SO₂-Einschiebungsverbindung kommt dies klar zum Ausdruck. Trimethyl- und Triäthylgallium erhielt ich durch Umalkylierung aus GaBr₃ und Trimethyl- bzw. Triäthylaluminium²¹. Die Umsetzung mit SO₂ wurde so ausgeführt, dass die verdünnten Lösungen (in Pentan oder Hexan) der Alkylverbindungen zunächst auf etwa -50° abgekühlt wurden. In den ebenfalls gekühlten Gasraum über diesen Lösungen wurde langsam über P₄O₁₀ getrocknetes SO₂ (verdünnt mit reinstem Stickstoff im Verhältnis 3/1) eingeleitet. Das Ende der Reaktion ist am Auftreten unumgesetzten flüssigen Schwefeldioxids zu erkennen, welches unter der Lösung eine zweite Phase bildet. Lösliche Sulfinsäurederivate können durch Extraktion mit Benzol oder flüssigem SO₂ von unlöslichen Verunreinigungen befreit werden. Der Austausch der Alkylgruppen der Dialkylgallium-sulfinate gegen Cl-, Br- oder H₃CCOO- wurde analog den Arbeitsvorschriften aus Ref. 9, 11 und 24 ausgeführt.

Die IR-Spektren wurden in kapillarer Schicht (Nujol- oder Hostaflon-Suspensionen) zwischen CsJ- und Lupolenscheiben aufgenommen. Zur Präparierung der sauerstoffempfindlichen Proben wurde der mehrfach erwähnte kleine "Stickstoffkasten" aus Glas³⁵ benutzt. Verwendet wurden Geräte der Firma Beckman IR 10, 11 und 12. Für die Aufnahme der Ramanspektren stand ein selbstregistrierendes Gerät der Firma Applied Physics Corp. Modell Cary 81 zur Verfügung. Das ¹H-KMR-Spektrum wurde mit einem Bruker HFX (90 MHz) registriert.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. Fluck danke ich herzlich für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Mein Dank gilt ebenso Herrn Dr. R. Reinmann, Schweizerische Aluminium AG, Neuhausen am Rheinfall, für die Überlassung von metallischem Gallium. Herrn Dr. B. Blaich, Robert-Bosch-GmbH, Stuttgart, schulde ich Dank für die Aufnahme des Massenspektrums. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Möglichkeit der Benutzung von Geräten.

LITERATUR

- 1 W. KITCHING, C. W. FONG UND A. J. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 767. G. VITZTHUM, U. KUNZE UND E. LINDNER, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P38; s. auch L. SECHSER, Dissertation Universität Würzburg 1967.
- 2 F. HUBER UND F.-J. PADBERG, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 351 (1967) 1; s. dort weitere Literatur.
- 3 U. STAHLBERG, R. GELIUS UND R. MÜLLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 355 (1967) 230; C. W. FONG UND W. KITCHING, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 365.
- 4 N. A. D. CAREY UND H. C. CLARK, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 649.
- 5 J. P. WEIDNER UND S. S. BLOCK, *Appl. Spectrosc.*, 23 (1969) 337.
- 6 E. LINDNER, G. VITZTHUM, D. LANGNER UND I.-P. LORENZ, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 133.
- 7 P. J. POLLICK, J. P. BIBLER UND A. WOJCICKI, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 201; W. KITCHING,

- B. HEGARTY, S. WINSTEIN UND W. G. YOUNG, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 253; G. B. DEACON UND D. W. FELDER, *Aust. J. Chem.*, 22 (1969) 549.
- 8 E. B. BAKER UND H. H. SISLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 5193; K. ZIEGLER, F. KRUPP, K. WEYER UND W. LARBIG, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, 629 (1960) 251, s. dort weitere Lit.
- 9 J. WEIDLEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366 (1969) 22.
- 10 A. G. LEE, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 467; *Chem. Commun.*, (1968) 1614.
- 11 G. E. COATES UND R. N. MUKHERJEE, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1295.
- 12 J. WEIDLEIN, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 13 H. G. HOULTON UND H. V. TARTAR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 544; S. DETONI UND D. HADZI, *J. Chem. Soc.*, (1955) 3163. Siehe dort weitere Literatur.
- 14 H. MÜLLER UND K. DEHNICKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 350 (1967) 231.
- 15 J. WEIDLEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 358 (1968) 13.
- 16 H. SCHMIDBAUR UND W. FINDEISS, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2187.
- 17 H. SCHMIDBAUR UND G. KAMMEL, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) P28.
- 18 H. SCHMIDBAUR, J. WEIDLEIN, H.-F. KLEIN UND K. EIGLMEIER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2268.
- 19 H. C. CLARK UND A. L. PICKARD, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 427.
- 20 J. MÜLLER UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 37; s. dort weitere Literatur.
- 21 J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 213; s. dort weitere Literatur.
- 22 L. MÖGELE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 363 (1968) 166; S. R. BINDAL, V. K. MATHUR UND R. C. MEHROTA, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 863.
- 23 R. S. TOBIAS, M. J. SPRAGUE UND G. E. GLASS, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1714; J. WEIDLEIN UND L. OSSWALD, unveröffentlicht, 1969.
- 24 H. SCHMIDBAUR UND F. SCHINDLER, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2178; B. ARMER UND H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1521.
- 25 K. DEHNICKE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 947.
- 26 A. SNELSON, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 3202.
- 27 V. KRIEG UND J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 9; *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 281.
- 28 J. WEIDLEIN UND T. HALDER, unveröffentlicht.
- 29 W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 353. Siehe dort weitere Lit.; J. R. BEATTIE UND J. R. HORDER, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2655; V. A. MARONI, D. M. GRUEN, R. L. MCBETH UND E. J. CAIRNS, *Spectrochim. Acta, Part A*, 26 (1970) 418. Siehe dort weitere Lit.
- 30 E. KINSELLA UND J. COWARD, *Spectrochim. Acta, Part A*, 24 (1968) 2139; I. R. BEATTIE, T. GILSON UND G. A. OZIN, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 813; D. M. ADAMS UND R. G. CHURCHILL, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2141.
- 31 D. E. H. JONES UND J. L. WOOD, *Spectrochim. Acta, Part A*, 23 (1967) 2695.
- 32 J. E. THOMASSON UND A. WOJCICKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2709.
- 33 J. WEIDLEIN, *CO₂ Einschleibungsreaktionen an Al, Ga und In-Alkylverbindungen*, in Vorbereitung; s. dazu J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P33.
- 34 K. DEHNICKE UND R. SCHMITT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 358 (1968) 1.
- 35 V. KRIEG UND J. WEIDLEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 44.
- 36 J. WEIDLEIN, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 927.