

SO₃-EINSCHIEBUNGSREAKTIONEN BEI ALUMINIUM-, GALLIUM-, INDIUM- UND THALLIUMTRIALKYLEN*

H. OLAPINSKI, J. WEIDLEIN und H.-D. HAUSEN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, D 7 Stuttgart-80, Pfaffenwaldring 55 (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Mai 1973)

Summary

Only one metal—C-bond in trialkyl-aluminium, -gallium, -indium and -thallium can be cleaved by SO₃ in a 1/1 molar ratio reaction. The so formed dialkylmetal alkylsulfonates can also be obtained by treatment of the trialkyl compounds with alkylsulfonic acids. The aluminium and gallium derivatives are dimeric or trimeric in benzene solution. The metal atoms are bridged by R(O=)SO₂-groups. In the corresponding indium and thallium compounds the good solubility in water and the dissociation in R₂M⁺ and RSO₃⁻-ions is remarkable. The vibrational spectra of the dialkylmetal alkylsulfonates are discussed.

Zusammenfassung

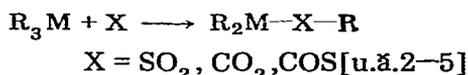
SO₃ vermag in den Trialkylen des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums bei der Umsetzung im Verhältnis 1/1 nur eine Metall—C-Bindung zu sprengen. Die entstehenden Dialkylmetallalkansulfonate können auch aus den Trialkylen und Alkansulfonsäuren gewonnen werden. Die Derivate des Aluminiums und Galliums weisen in benzolischer Lösung das zwei- oder dreifache Formelgewicht auf. Die Metallatome sind über R(O=)SO₂-Brücken verknüpft. Bei den entsprechenden Verbindungen des Indiums und Thalliums ist die gute Löslichkeit in Wasser und die Dissoziation in R₂M⁺ und RSO₃⁻-Ionen bemerkenswert. Die Schwingungsspektren der Dialkylmetallalkansulfonate werden diskutiert.

I. Einleitung

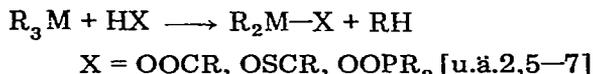
Dialkylmetallderivate der Elemente Al, Ga, In und Tl, bei denen neben den beiden Alkylgruppen noch ein mehratomiger und mehrzähliger Ligand an das Metallatom gebunden ist, lassen sich auf verschiedenen Wegen darstellen:

* Teil der Ref. 1.

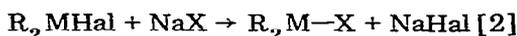
1. Durch Einschlebung elektrophiler Agenzien in eine der M—C-Bindungen:



2. Durch Umsetzung der Trialkyle mit H-aciden Stoffen im Verhältnis 1/1 gelangt man in der Regel einfacher zu denselben Verbindungen:



3. In Abwandlung der zweiten Methode können die gesuchten Verbindungen auch aus den Dialkylmetallhalogeniden und den Alkalisalzen der verschiedenen Säuren HX synthetisiert werden. Da jedoch Schwierigkeiten bei der Abtrennung der gebildeten Alkalihalogenide auftreten können, ist dieser Darstellungsweg weniger geeignet:



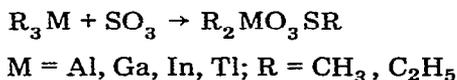
Sehr ausführlich ist bei den Elementen der III. Hauptgruppe über die Einschlebung von Schwefeldioxid in die Metall—Kohlenstoff-Bindungen von Alkylderivaten berichtet worden [8-10]. Den entsprechenden Umsetzungen mit Schwefeltrioxid ist hingegen nur wenig Beachtung geschenkt worden, obgleich z.B. der Mechanismus der SO_2 -Einschlebung [4,11] sinngemäss auf die Reaktion mit SO_3 übertragen werden kann und obgleich auch hier eine Vielzahl neuer Verbindungen zu erwarten ist.

Bekannt sind aber SO_3 -Umsetzungen mit Alkylmetallderivaten von Elementen der IV. Hauptgruppe [12-14]. Neben monomeren Alkylsulfonaten des Si und Ge konnten polymere Di- und Trisulfonate des Sn und Pb isoliert werden. In der III. Hauptgruppe ist nur über die Reaktion von höheren Al-trialkylen mit SO_3 -Additionsverbindungen berichtet worden, wobei das Interesse aber dem Hydrolyseprodukt des Reaktionsrückstandes galt [15].

In dieser Arbeit wird über die Reaktionen der einfachen Trialkyle des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums (MR_3 mit $R = CH_3, C_2H_5$) mit SO_3 berichtet. Zur Charakterisierung der neu dargestellten Dialkylmetallsulfonate werden vor allem die Schwingungsspektren (IR und Raman) diskutiert.

II. Darstellung und Eigenschaften

Die Trialkyle des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums reagieren z.T. sehr heftig mit Schwefeltrioxid unter Bildung von Dialkylmetallsulfonaten (Methode 1):



Bei der Umsetzung im Verhältnis 1/1 ist nur die Spaltung einer Metall—C-Bin-

dung zu beobachten. Dies ist besonders bei den Aluminiumalkylen bemerkenswert, da hier die entsprechend durchgeführte Reaktion mit z.B. SO_2 zur Spaltung sämtlicher Al—C-Bindungen führt. (Man findet also neben unumgesetztem Trialkyl das Trisulfinat [8,9].) Mit überschüssigem Schwefeltrioxid entstehen, insbesondere bei den Al-Alkylen, auch Di- und Trisulfonate, doch waren diese Produkte nicht in analysenreiner Form vom Monosulfonat abzutrennen.

Für die Gewinnung der Monosulfonate werden die Trialkyle der genannten Elemente in Methylenchlorid (Ga, In, Tl) oder Pentan (Al) als Lösungsmittel mit der stöchiometrischen Menge an frisch sublimiertem SO_3 bei Temperaturen zwischen -30 und -50°C zur Reaktion gebracht [13]. Nach langsamem Anwärmen auf Raumtemperatur können die Dialkylmetallsulfonate isoliert werden.

Diese Verbindungen lassen sich in hoher analytischer Reinheit und nahezu quantitativer Ausbeute auch nach der zweiten Methode aus den Trialkylen und Alkansulfonsäuren darstellen. Diesem Verfahren ist gegenüber der SO_3 -Einschiebung der Vorzug zu geben, da hierbei das äusserst aggressive und schwierig zu behandelnde Schwefeltrioxid durch die einfach zugänglichen und nur wenig empfindlichen Alkansulfonsäuren ersetzt werden kann. Die so erhaltenen Sulfonate sind mit den entsprechenden SO_3 -Einschiebungsverbindungen identisch. Es sind farblose Festkörper oder viskose Flüssigkeiten, die im Vakuum unzersetzt sublimiert oder destilliert werden können. Die Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und Wasser und die Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln nimmt vom Aluminium- zum Thalliumderivat hin stark ab. Während die Al-Verbindungen an Luft selbstentzündlich sind und mit Wasser explosionsartig reagieren, sind die Derivate des In und Tl an Luft stabil, in kaltem Wasser löslich und auch in wässriger Lösung längere Zeit beständig. Der Assoziationsgrad der Aluminium- und Galliumsulfonate in Benzol liegt zwischen zwei und drei, Molekulargewichtsbestimmungen der Derivate des Indiums und Thalliums in Wasser lassen die Dissoziation in R_2M^+ und CH_3SO_3^- -Ionen erkennen.

Tabelle 1 enthält die wichtigsten physikalischen Daten der untersuchten Dialkylmetall-alkansulfonate. Ausserdem wird gesondert auf die Darstellungsmethode hingewiesen.

TABELLE 1
PHYSIKALISCHE DATEN

Verbindung	Methode	F.p. ($^\circ\text{C}$)	K.p. ($^\circ\text{C}/\text{mmHg}$)	Sublt.pt. ($^\circ\text{C}/\text{mmHg}$)	Assoz.-grad/Lösm.
$(\text{CH}_3)_2\text{AlO}_3\text{SCH}_3$	1+2	65—66	$140/10^{-4}$		$3/\text{C}_6\text{H}_6$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlO}_3\text{SCH}_3$	2		$140/10^{-4}$		$2/\text{C}_6\text{H}_6$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlO}_3\text{SC}_2\text{H}_5$	1		$\sim 180/10^{-4}$		$2/\text{C}_6\text{H}_6$
$(\text{CH}_3)_2\text{GaO}_3\text{SCH}_3$	1+2	75—76 (Zers.)		$70/10^{-4}$	3^{16}
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaO}_3\text{SCH}_3$	2	75		$90/10^{-4}$	$3/\text{C}_6\text{H}_6$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaO}_3\text{SC}_2\text{H}_5$	1	48—50	$\sim 170/10^{-1}$		$2/\text{C}_6\text{H}_6$
$(\text{CH}_3)_2\text{InO}_3\text{SCH}_3$	1+2	304 (Zers.)		$200/10^{-4}$	$0.5/\text{H}_2\text{O}$ [17]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InO}_3\text{SCH}_3$	2	159 (Zers.)		$145/10^{-4}$	$0.5/\text{H}_2\text{O}$ [17]
$(\text{CH}_3)_2\text{TlO}_3\text{SCH}_3$	1+2	> 300 (Zers.)		$220/10^{-4}$	$0.5/\text{H}_2\text{O}$

TABELLE 2
¹H-NMR-DATEN^a

Verbindung	$\delta(\text{S}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{M}-\text{CH}_3)$	Lösungsm.	Lit.
$(\text{CH}_3)_2\text{AlO}_3\text{SCH}_3$	-183	+ 47	C_6H_6	diese Arbeit
$(\text{CH}_3)_2\text{AlSCH}_3$	-129	+ 38	CCl_4	19
$[(\text{CH}_3)_2\text{Al}]_2\text{SO}_4$		+ 42	C_6H_{12}	1
$(\text{CH}_3)_2\text{GaO}_3\text{SCH}_3$	-176	+ 4	CCl_4	diese Arbeit
$(\text{CH}_3)_2\text{GaSCH}_3$	-127	+ 3	CCl_4	19
$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}]_2\text{SO}_4$		+ 11	D_2O	20
$(\text{CH}_3)_2\text{InO}_3\text{SCH}_3$	-167	+ 4	D_2O	diese Arbeit
$(\text{CH}_3)_2\text{InSCH}_3$	-132	- 4	CCl_4	19
$[(\text{CH}_3)_2\text{In}]_2\text{SO}_4$		+ 4	D_2O	20
$(\text{CH}_3)_2\text{TlO}_3\text{SCH}_3$	-168	-67	D_2O	diese Arbeit
$[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}]_2\text{SO}_4$		-70	D_2O	20
KO_3SCH_3	-168		D_2O	1

^aAngaben in Hz bei 60 MHz und TMS als externem Standard. Signale bei höherem Feld (TMS = 0) positiv bezeichnet.

III. Spektren und Strukturen

Die ¹H-NMR-Spektren der Dimethylmetall-methansulfonate des Aluminiums, Galliums und Indiums weisen stets zwei Singulettsignale mit dem Flächenverhältnis 2/1 auf. Zweifelsfrei gehört das intensivere Signal bei höherem Feld den Metall-Methyl-Protonen, das schwächere Signal den S-CH₃-Protonen an. Beim Dimethylthalliumderivat ist die erwartete Aufspaltung des Tl-CH₃-Signals in ein Dublett, bedingt durch die Kopplung mit den Tl-atomkernen, zu beobachten [18]. ($J(^{205}\text{TlCH}) = 404$ Hz, die Kopplungskonstante für ²⁰³Tl ist um 3–4 Hz geringer.)

In Tabelle 2 sind die ¹H-NMR-Daten der Sulfonate, sowie die Werte der chemischen Verschiebungen einiger zum Vergleich herangezogener Verbindungen angegeben.

Neben den Protonenresonanzspektren gestatten vor allem die Schwingungsspektren Aussagen bezüglich der Strukturen der Sulfonate. Besonders einfach können die Spektren die Dialkylmetall-methansulfonate des Indiums und Thalliums in wässriger Lösung zugeordnet werden. (Da Wasser oder D₂O nur bei der Aufnahme von Ramanspektren geeignete, linienarme Lösungsmittel darstellen, werden im folgenden ausschliesslich diese Spektren diskutiert.) Neben den Linien des Anions CH₃SO₃⁻, welche in der wässrigen Lösung von KO₃SCH₃ frequenzgleich auftreten [21], sind die Ramanlinien der R₂M⁺-Ionen zu beobachten. Von Interesse ist die Struktur dieser (hydratisierten) Kationen, die entweder linear (Symmetrie $D_{\infty h}$) oder gewinkelt (Symmetrie C_{2v}) gebaut sein können. Auch allein mit Hilfe der Ramanspektren ist eine Unterscheidung möglich, wobei den MC₂-Valenzschwingungen besondere Bedeutung zukommt.

Das seit längerer Zeit bekannte (CH₃)₂Tl⁺-Ion ist linear gebaut. Wie in den Ramanspektren einer Vielzahl anderer Dimethylthalliumverbindungen [18]

ist auch im Spektrum des in D_2O gelösten $(CH_3)_2TiO_3SCH_3$ nur die symmetrische TiC_2 -Valenzbewegung zu beobachten. Die zugehörige asymmetrische Schwingung tritt nur im IR-Spektrum auf.

Die beiden Dialkylmetallmethansulfonate des Indiums gehören zu den wenigen metallorganischen Verbindungen dieses Elements, die sich ohne Zersetzung (d.h. ohne weitere Alkanabspaltung) in Wasser lösen und in diesem Lösungsmittel unter Bildung von R_2In^+ -Kationen dissoziieren. Wie die folgende Zusammenstellung erkennen lässt, wird die Frequenzlage der InC_2 -Schwingungen durch die Art und die Ladung der verschiedenen Anionen nicht wesentlich beeinflusst. Man darf von "freien" R_2In^+ -Ionen sprechen:

Kation	Anion	$\nu_{as}[InC_2]$ (cm^{-1})	$\nu_s[InC_2]$ (cm^{-1})
$(CH_3)_2In^+$	CH_3COO^- [22], CH_3COS^- [23]	564–559	503–500
	Cl^- , ClO_4^- [24], SO_4^- [20]		
	$CH_3SO_3^-$		
$(C_2H_5)_2In^+$	CH_3COO^- [22], $CH_3SO_3^-$	525–522	478–475

Mit Ausnahme des Dimethylindiumperchlorats [24] ist in den Raman-spektren der H_2O - oder D_2O -Lösungen aller genannten Verbindungen neben der symmetrischen InC_2 -Schwingung auch die asymmetrische Bewegung zu beobachten. Die Dialkylindiumkationen müssen demnach gewinkelt (Symmetrie C_{2v}) sein. Die ungewöhnlich hohen Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Ramanlinien der zur Diskussion stehenden InC_2 -Schwingungen sprechen (zumindest beim Dimethylindiumion) für einen grossen C–In–C-Valenzwinkel. Einfache Winkelberechnungen, denen neben den angeführten spektroskopischen Daten In–C-Bindungsabstände zwischen 2.06 und 2.25 Å zugrunde liegen [25], ergaben für das $(CH_3)_2In^+$ -Ion Werte von etwa 155° , für das Diäthylkation wurden in grober Näherung 130° errechnet. Dass der Ansatz der Winkelberechnungen in der Grössenordnung richtige Ergebnisse wiedergibt, bestätigen die kürzlich publizierte Kristallstrukturuntersuchungen an Dimethyl- und Diäthylindiumacetat [26,27]. Hier wurden C–In–C-Winkel von 152° (Methyl) und 126° (Äthyl) ermittelt. Da die in beiden Arbeiten gefundenen Abstände und Winkel des Liganden mit denen "freier" Acetationen (Lithiumacetat) übereinstimmen und da die In–O-Abstände mit 2.37–2.46 Å deutlich länger sind, als in anderen sauerstoffkoordinierten Verbindungen des In (etwa 2.2 Å), ist anzunehmen, dass auch in den festen Dialkylindiumacetaten ein weitgehend ionogener Aufbau vorliegt. Der Vergleich mit den Verhältnissen in wässriger Lösung ist daher gerechtfertigt.

In diesem Zusammenhang scheint die gemeinsame Betrachtung der bislang bekannten Dimethylmetallkationen von Elementen der III. Hauptgruppe von nutzen [28]. Auf Grund schwingungsspektroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen [18] besitzt nur die $(CH_3)_2Tl^+$ -Spezies dieselbe lineare Struktur, wie das entsprechende neutrale Dialkyl des Quecksilbers bzw. das zweifach positiv geladene und ebenfalls isoelektronische $(CH_3)_2Pb^{2+}$ -Kation [29]. Die Stabilität der Dialkylkationen in Wasser nimmt vom Tl zum Ga hin ab, in derselben Richtung nimmt nachweislich die Stabilität der gebildeten Aquoionen zu [30]. Während bei den meisten Dimethylthallium-

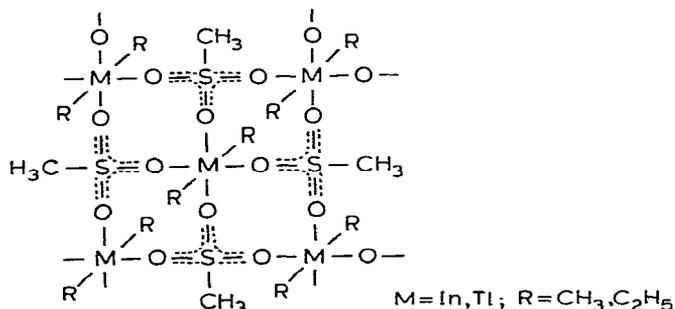
TABELLE 3
IR- UND RAMANSPEKTREN DER FESTEN BZW. IN D₂O-GELÖSTEN SULFONATE DES INDIUMS UND THALLIUMS^a

IR(Int.) fest	(CH ₃) ₂ InO ₃ SCH ₃		(CH ₃) ₂ TlO ₃ SCH ₃		Zuordnung
	RE(Int.) fest	RE(Int.) D ₂ O-Lös.	IR(Int.) fest	RE(Int.) fest	
3030 (Sch)	3035 s-m 3024 m	3034 s-m	3020 s-m 3004 m	3033 m(br) 3015 } s-m	dp ν _{as} (CH ₃ -S)
[2928]	2946 st	2955 st	[2929]	2940 st	p ν _s (CH ₃ -S)
[1421] [1414]	[1425] [1420]	[1432]	[1412]	1432 s 1419 s	δ _{as} (CH ₃ -S)
1328 s-m 1318 s			1328 } m 1303 }		δ _s (CH ₃ -S)
1180 sst(br)	[1172]	1222 ss(br)	1185 sst(br)	[1181]	ν _{as} (SO ₃)
1062 st-m	1063 st	1055 st	1045 st	1053 st	ν _s (SO ₃)
782 m	970 s-m 783 m	973 s 788 st-m	962 ss 771 st	967 s 788 st-m	dp p ν(C-S)
571 m	[562]	566 s-m	567 } 555 } st 543 }	560 s-m(br) 555 } 544 }	p δ _s (SO ₃)
517 m	516 (Sch)	532 ss(Sch)	521 st	535 ss	dp δ _{as} (SO ₃)
340 s	340 s	350 s-m	339 s-m 333 m	342 s 337 s	dp δ(CSO)
3002 s-m	3013 } s 3007 }	3002 s	[3020]	[3030]	ν _{as} (CH ₃ -M)
2928 s-m	2931 st-m	2930 st-m	2929 st-m	[2947]	ν _s (CH ₃ -M)
1421 } s(br) 1414 }	1425 } 1420 }	1432 s-m	1412 s	[1432] [1419]	} δ _{as} (CH ₃ -M)
[1180]	1172 sst 1167 s-m(Sch)	1186 sst	[1185]	1181 st 1177 st-m	p } δ _s (CH ₃ -M)
740 st	720 ss(br)	720 ss(br)	808 st-m(br)		ρ(CH ₃ -M)
552 st	552 m	[566] ?	[567] ?		ν _{as} (MC ₂)
[517] ?	510 sst	503 sst	—	510 sst 503 sst	p ν _s (MC ₂)

^a Angaben in cm⁻¹, sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, (Sch) = Schulter und (br) = breit. Werte in [] sind an anderer Stelle bereits angeführt.

verbindungen das ionische Bauprinzip auch im Kristall erhalten bleibt, ist bei den homologen Verbindungen des Indiums und Galliums in zunehmendem Masse mit kovalenten Metall—Ligand Bindungsanteilen zu rechnen. Bei sinnvollen Koordinationsverhältnissen der Zentralatome ist deshalb eine Abnahme des C—M—C-Valenzwinkels zu erwarten. Diese Überlegungen stehen in Einklang mit unseren Beobachtungen.

Dass bei den bisher besprochenen Sulfonaten des Indiums und Thalliums auch im festen Zustand ein weitgehend ionisches Bauprinzip vorliegt, zeigt die grosse Ähnlichkeit der Festkörperspektren mit denen der wässrigen Lösungen. Da diese Dialkyl-alkansulfonate aber flüchtig sind (wenn auch erst bei Temperaturen über 150°C im Hochvakuum) und sich in Pyridin lösen, können kovalente Metall—Sauerstoff Bindungsanteile nicht ausgeschlossen werden. Dafür spricht auch die Tatsache, dass die wichtigen S—O-Valenzschwingungen im Vergleich zu den Lösungen stark verbreitert sind und geringfügige Frequenzverschiebungen zeigen. Bei den charakteristischen Frequenzen der MR_2 -Gruppen sind ebenfalls Veränderungen festzustellen. Dennoch muss das $CH_3SO_3^-$ -Ion vorgebildet sein, denn sonst wären mehr als nur zwei S—O-Valenzschwingungen zu erwarten. Diese Beobachtung ist aber nur dann zu erklären, wenn den Zentralatomen In und Tl Koordinationszahlen grösser als vier (evtl. 5 oder 6) zugeordnet werden, z.B.:



Kristallstrukturanalysen an vergleichbaren, ebenfalls weitgehend ionisch gebauten metallorganischen Verbindungen des Indiums und Thalliums haben erwiesen, dass bei diesen Metallen die Koordinationszahlen 5 oder 6 keineswegs ungewöhnlich sind [26,27,31,32].

In Tabelle 3 sind die IR- und Ramanfrequenzen der festen und in D_2O gelösten Dimethylmetallmethansulfonate des Indiums und Thalliums enthalten. Zur besseren Übersicht ist eine Unterteilung in die Daten des anionischen und kationischen Bausteins ($CH_3SO_3^-$ und R_2M^+) vorgenommen worden.

Die Sulfonate des Aluminiums und Galliums unterscheiden sich nicht nur in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, sondern vor allem auch in ihren Schwingungsspektren auffällig von den Derivaten des In und Tl. Die Spektren der festen, geschmolzenen oder gelösten (CCl_4) Aluminium- oder Galliumprodukte zeigen nämlich drei S—O-Valenzschwingungen. In Einklang mit den 1H -NMR-Daten kann das für die dimeren Moleküle nur mit Ringstrukturen der Art I oder II erklärt werden.

(Fortsetzung siehe S. 202)

TABELLE 4
IR- UND RAMANFREQUENZEN VON $(\text{CH}_3)_2\text{AlO}_3\text{SCH}_3$ UND $(\text{CH}_3)_2\text{GaO}_3\text{SCH}_3$

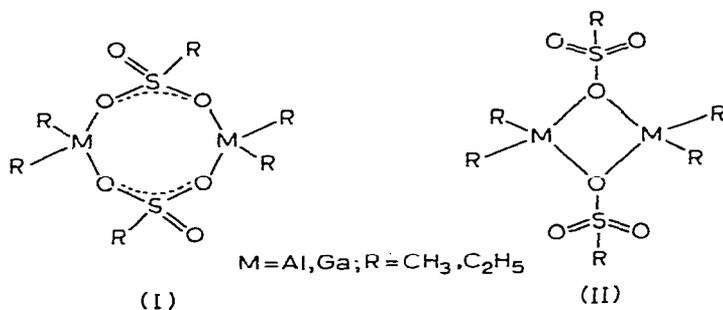
$(\text{CH}_3)_2\text{AlO}_2\text{SCH}_3$		$(\text{CH}_3)_2\text{GaO}_3\text{SCH}_3$		Zuordnung
IR (Int.) Schmelze	RE (Int.) Schmelze	IR (Int.) fest	RE (Int.) fest	
3033 s-m	3038 m	3027 s-m	3042 } m 3034 }	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3-\text{S})$
[2943]	[2954]	2987 st-m	3003 } s-m 2986 }	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3-\text{M})$
2943 st-m	2955 st	2943 (Sch)	2951 st	$\nu_s(\text{CH}_3-\text{S})$
2900 s-m	2903 st-m	2913 (Sch)	2926 st	$\nu_s(\text{CH}_3-\text{M})$
1419 ss	1426 } s-m 1418 }	1424 m	1434 s } 1423 s-m }	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)(\text{M}+\text{S})$
1340 m		1340 m(Sch)		$\delta_s(\text{CH}_3-\text{S})$
1308 sst	1320 s(br)	1280 (Sch) } 1274 sst }	1285 s(br)	$\nu(\text{S}=\text{O})$
1201 st	1205 st-m	1210 s-m	1214 s } 1200 st-m }	$\delta_s(\text{CH}_3-\text{M})$
1150 sst(br)	1155 sss	1163 sst(br)	1160 sst(br)	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
1065 sst(br)	1088 st-m	1060 (Sch)	1078 s } 1060 st-m }	$\nu_s(\text{SO}_2)$ Gleichl. Gegentl.
980 st-m	985 s	965 m	975 s(br)	$\rho(\text{CH}_3-\text{S})$
798 st	801 sst	786 st	790 st	$\nu(\text{C}-\text{S})$
708 st(br)	716 s-m	750 st } 715 (Sch) }	710 s	$\rho(\text{CH}_3-\text{Ga})$
620 (Sch)	625 (Sch)	618 st-m	620 m	$\rho(\text{CH}_3-\text{Al}) + \nu_{\text{as}}(\text{AlC}_2)$
598 m	598 st	[618]	[620]	$\nu_{\text{as}}(\text{GaC}_2)$
566 (Sch)	566 st	[548]	558 sst	$\delta(\text{SO}_2)$
542 st-m	543 (Sch)	548 st } 526 st-m }	[558] } 526 s-m }	$\nu_s(\text{MC}_2)$ $\delta_s(\text{SO}_2)$ Gleichl. Gegentl.

530 s(Sch)	440 s(br)	p	405 s-m	} 402 s-m	$\nu(M-O)$
440 m(br)	388 } s(br)	p	348 s-m		
360 m(br)	360 } s(br)	p	280 m	} 276 m	$\delta_s(MC_2) + \delta(CMO)$
320 s(br)	316 } m	dp	180 ss(Sch)		
	294 } m	dp	140 Sch (br)	} 140 Sch (br)	
	216 s-m	dp	120 st		
	171 st	dp			
	147 st	dp			

α Angaben in cm^{-1} , weitere Hinweise siehe Tab. 3.

TABELLE 5
ANALYTISCHE DATEN

Ausgangsverbindungen g (mmol)		HO(O ₂)SCH ₃	Reaktionsprodukt	Aus- beute %	Analysen: bef. (ber.)			
MR ₃	SO ₃				C (%)	H (%)	Met. (%)	S (%)
4.8 (66.6)	5.3 (66.1)	—	(CH ₃) ₂ AlO ₃ SCH ₃	65 }	23.7	5.92	17.9	20.9
7.1 (98.5)	—	9.4 (97.8)	(CH ₃) ₂ AlO ₃ SCH ₃	79 }	(23.68)	(5.96)	(17.73)	(21.07)
8.4 (73.6)	—	7.0 (72.8)	(C ₂ H ₅) ₂ AlO ₃ SCH ₃	78	33.1	7.34	15.0	17.9
					(33.33)	(7.27)	(14.97)	(17.79)
10.1 (88.5)	7.0 (87.4)	—	(C ₂ H ₅) ₂ AlO ₃ SC ₂ H ₅	55	37.4	7.90	14.0	n. best.
					(37.10)	(7.78)	(13.89)	(16.51)
3.2 (27.9)	2.2 (27.5)	—	(CH ₃) ₂ GaO ₃ SCH ₃	70 }	18.3	4.47	35.8	16.7
4.6 (40.1)	—	3.8 (39.5)	(CH ₃) ₂ GaO ₃ SCH ₃	92 }	(18.49)	(4.65)	(35.77)	(16.45)
7.7 (49.1)	—	4.7 (48.9)	(C ₂ H ₅) ₂ GaO ₃ SCH ₃	88	26.9	5.88	31.3	14.5
					(26.94)	(5.88)	(31.27)	(14.38)
5.8 (37.0)	2.9 (36.2)	—	(C ₂ H ₅) ₂ GaO ₃ SC ₂ H ₅	78	30.2	6.33	29.4	13.4
					(30.41)	(6.38)	(29.42)	(13.53)
2.6 (16.2)	1.26 (15.7)	—	(CH ₃) ₂ InO ₃ SCH ₃	77 }	15.0	3.77	47.7	13.4
3.7 (23.1)	—	2.2 (22.9)	(CH ₃) ₂ InO ₃ SCH ₃	93 }	(15.01)	(3.78)	(47.84)	(13.36)
4.2 (20.8)	—	1.9 (19.8)	(C ₂ H ₅) ₂ InO ₃ SCH ₃	90	22.3	4.87	42.6	12.0
					(22.40)	(4.80)	(42.84)	(11.96)
4.9 (19.6)	1.5 (18.7)	—	(CH ₃) ₂ TiO ₃ SCH ₃	85 }	11.0	2.67	61.9	9.7
5.2 (20.8)	—	1.9 (19.8)	(CH ₃) ₂ TiO ₃ SCH ₃	95 }	(10.93)	(2.75)	(62.02)	(9.73)



Erweitert man diese Ringe sinngemäss um eine Einheit, so resultieren für die trimeren Sulfonate zwölf- bzw. sechsgliedrige Ringgerüste. Eine Unterscheidung der Strukturmöglichkeiten I oder II ist mit Hilfe der Schwingungsspektren durchzuführen. Die Modelle des Bauprinzips I erfordern drei S—O-Valenzschwingungen (eine $\nu(\text{S}=\text{O})$, je eine ν_{as} und $\nu_{\text{s}}(\text{S}=\ddot{\text{O}})$) im Bereich zwischen 1000 und 1300 cm^{-1} , also etwa vergleichbar mit den beiden S—O-Schwingungen der wasserlöslichen Sulfonate des Indiums und Thalliums. In diesem Bereich sind bei Vorliegen der Strukturform II nur zwei S—O-Valenzfrequenzen zu erwarten (ν_{as} und $\nu_{\text{s}}(\text{S}=\ddot{\text{O}})$). Die dritte, der S—O-Einfachbindung angehörende Schwingung muss um oder unter 950 cm^{-1} auftreten [33-35]. Da die drei S—O-Valenzschwingungen bei allen Dialkylmetallalkansulfonaten des Al und Ga stets im Bereich zwischen 1000 und 1300 cm^{-1} zu beobachten sind, die Bedingungen für die Modelle II also nicht erfüllt sind, kann dieses Strukturprinzip ausgeschlossen werden. Den zweifach assoziierten Verbindungen darf demnach ein Achtring-, den trimeren Produkten ein Zwölftringgerüst zugeordnet werden. Dieselbe Struktur besitzen möglicherweise die Sulfonate des Indiums und Thalliums im Gaszustand. Im Kristallverband sind aber beim In und Tl (im Gegensatz zum Al und Ga) die Einzelmoleküle über die "freien" S=O-Gruppen miteinander verknüpft.

In erster Näherung können die Spektren der Ringmoleküle aus den Schwingungen der $\text{RS}(=\text{O})\text{O}_2$ - und der R_2MO_2 - Gruppierungen zusammengesetzt werden. Wie bei einer Reihe vergleichbarer metallorganischer Verbindungen des Aluminiums und Galliums [2] können auch hier die Valenzbewegungen der Brückengruppen ($\text{RS}(=\text{O})\text{O}_2$) als charakteristische Schwingungen der Ringe angesehen werden. Man muss neben den wenig wahrscheinlichen, planaren Grundgerüsten eine Anzahl gewellten Strukturformen in Betracht ziehen. Es ist jedoch mit Hilfe des vorhandenen Spektrenmaterials nicht möglich, eine eindeutige Strukturbestimmung durchzuführen. Da exakte IR- und Raman-spektren der gelösten oder geschmolzenen Sulfonate fehlen, ist auch die Existenz verschiedener Symmetriefformen nebeneinander nicht auszuschliessen.

In Tabelle 4 sind die spektroskopischen Daten der beiden einfachsten Vertreter der Dialkylmetallalkansulfonate des Aluminiums und Galliums einander gegenübergestellt. Reichhaltiges Vergleichsmaterial erleichterte die Zuordnung der Schwingungen der MR_2 -Gruppierungen [2,36].

IV. Experimentelles

Die im Handel erhältlichen Ausgangsverbindungen (die beiden Aluminiumtrialkyle, SO_3 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) wurden durch Destillation oder Sublimation sorgfältig gereinigt. Die Alkyle des Galliums erhielten wir durch Umalkylierung aus GaBr_3 und den entsprechenden Aluminiumtrialkylen [37]. Die Ausgangsalkyle des Indiums und Thalliums wurden nach bekannten Grignard-verfahren hergestellt [38,39].

Für die Reaktionen mit SO_3 versetzt man (unter Reinststickstoff als Schutzgas) die CH_2Cl_2 -Lösungen der Trialkyle des Ga, In, Tl unter heftigem Rühren langsam mit stöchiometrischen Mengen verdünnter Methylenchloridlösungen von SO_3 . Die Temperatur wird auf etwa -30°C eingestellt. Um Folgereaktionen zu vermeiden arbeitet man mit einem geringen Unterschuss an Schwefeltrioxid. Nach beendeter Zugabe erwärmt man unter stetigem Rühren langsam auf Raumtemperatur. Da zumeist Feststoffe anfallen, die in Methylenchlorid nur mässig löslich sind, bereitet die Abtrennung der Reaktionsprodukte vom Lösungsmittel keine Schwierigkeiten. Zur Reinigung werden die Alkylsulfonate im Hochvakuum sublimiert oder destilliert. (S. Tab. 1) Bei den Aluminiumalkylen kann aus Sicherheitsgründen nicht mit CH_2Cl_2 als Lösungsmittel gearbeitet werden [40]. Hier wurde die SO_3 -Einschiebung in Pentan durchgeführt. In die auf -40 bis -50°C gekühlte Lösung der Trialkyle kondensiert man die errechnete Menge an reinem SO_3 langsam ein. Bei zu raschem Kondensieren kann es auch zu Reaktionen des Säureanhydrids mit dem Lösungsmittel kommen, was an der Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches zu erkennen ist. Die Al-sulfonate können nach Abtrennen des Lösungsmittels ebenfalls durch Destillation gereinigt werden. Die Umsetzungen mit Methansulfonsäure erfolgten bei den Alkylen der drei schweren Elemente in analoger Weise in CH_2Cl_2 . Die Reaktionstemperaturen lagen bei etwa 0°C . Im Falle der Aluminiumverbindungen wurde eine Suspension von $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ in Pentan bei -30°C portionsweise zur Lösung des Alkyls in Pentan zugegeben. In Tabelle 5 sind die analytischen Daten der dargestellten Dialkylmetallalkylsulfonate und die Ausbeuten zusammengestellt.

Die IR-Spektren wurden in kapillarer Schicht als Nujol- oder Hostaflonverreibungen oder als Schmelzen zwischen CsBr oder KBr Fenstern mit den Beckman Geräten IR 10 oder 12 aufgenommen. Für die Aufnahme der Ramanspektren stand ein Spektrophotometer der Firma Coderg PH 0 zur Verfügung. Die Anregung erfolgte mit der blaugrünen 4880 \AA -Linien eines Argon-Krypton Mischgaslasers.

Dank

Herrn Prof. Dr. E. Allenstein danken wir vielmals für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Herrn Dr. R. Reinmann von der Schweizerischen Aluminium-AG gilt unser Dank für die Überlassung von metallischem Gallium. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie sind wir für die gewährten Sachbeihilfen zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 H. Olapinski, Dissertation Universität Stuttgart, 1973.
- 2 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 257, S. dort. weitere Lit.
- 3 M.F. Lappert und B. Prokai, *Advan. Organometal. Chem.*, 5 (1967) 225.
- 4 W. Kitching und C.W. Fong, *Organometal. Chem. Rev.*, Sect. A, 5 (1970) 281.
- 5 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 181.
- 6 B. Schaible, Dissertation Universität Stuttgart, 1973.
- 7 B. Schaible und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) C7. H. Olapinski, B. Schaible und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 107.
- 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 Liebigs Ann. Chem.*, 629 (1960) 251, S. dort weitere Lit.
- 9 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 63; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366 (1969) 22.
- 10 A.T.T. Hsieh, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 293. A.G. Lee, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 467.
- 11 G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 315.
- 12 R.W. Bott, C. Eaborn und T. Hashimoto, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 442.
- 13 H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 77, S. dort weitere Lit.
- 14 J. Dubac und P. Mazzerolles, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P5.
- 15 G.C. Bassler und A.F. Stang, DAS 1158057, *Chem. Abstr.*, (1964) 10550.
- 16 G.E. Coates und R.N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1295.
- 17 H. Olapinski und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) C53.
- 18 H. Kurosawa und R. Okawara, *Organometal. Chem. Rev. Sect. A*, 6 (1970) 65, S. dort weitere Lit.
- 19 G. Mann, Dissertation Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- 20 H. Olapinski und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 87.
- 21 A. Simon und H. Kriegsmann, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 1718; *Z. Phys. Chem.*, 204 (1955) 369; W.K. Thompson, *Spectrochim. Acta, Part A*, 28 (1972) 1479.
- 22 H.-U. Schwering, Dissertation Universität Stuttgart, 1973.
- 23 H.-J. Guder, Diplomarbeit Universität Stuttgart, 1972.
- 24 C.W. Hobbs und R.S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1998.
- 25 J. Weidlein und G. Tatzel, unveröffentlicht.
- 26 F.W.B. Einstein, M.M. Gilbert und D.G. Tuck, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1973) 248.
- 27 H.-D. Hausen, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C37; H.-D. Hausen und H.-U. Schwering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 398 (1973) 119.
- 28 J. Weidlein und H.D. Hausen, Vortrag Reihe A. Chemiedozententagung in Münster, 1973:
- 29 M.G. Miles, J.H. Patterson, C.W. Hobbs, M.J. Hopper, J. Overend und R.S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1721.
- 30 R.S. Tobias, M.J. Sprague und G.E. Glass, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1714, S. dort weitere Lit.
- 31 H.-D. Hausen, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1972) 82; H.-D. Hausen und H.-J. Guder, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 243.
- 32 T.L. Blundell und H.M. Powell, *Chem. Commun.*, (1967) 54.
- 33 A. Simon, E. Kriegsmann und H. Dutz, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 2378, 2390.
- 34 S. Detoni und D. Hadzi, *Spectrochim. Acta*, 13 (1957) 601.
- 35 H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1966.
- 36 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 213.
- 37 R. Dötzer und F. Engelbrecht, DAS 1158977 vom 14.5.1960.
- 38 E. Todt und R. Dötzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 321 (1963) 120.
- 39 H. Gilman und R.G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 1760.
- 40 A.G. Pozamantir und M.L. Genusov, *Zh. Obshch. Khim.*, 32 (1962) 1175.