

Preliminary communication

Darstellung und Eigenschaften von $(\text{CH}_3)_2\text{AlO}_2\text{SCH}_3$

V. GAISER*, J. WEIDLEIN

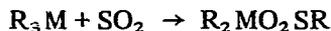
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

und E. LINDNER

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)

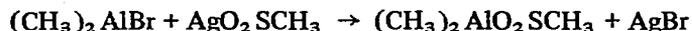
(Eingegangen den 5. Juni 1973)

Die einfachen Trialkyle des Galliums², Indiums^{2,3} und Thalliums⁴ (R_3M mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) reagieren auch bei Temperaturen um -50°C z.T. sehr heftig mit Schwefeldioxid, wobei unter Bildung von Dialkylmetallalkansulfonaten nur eine der drei Metall–Kohlenstoffbindungen gesprengt wird:



Dialkylaluminiumsulfonate sind nicht durch SO_2 -Einschiebung zu erhalten, da selbst bei tiefen Temperaturen sofort die Trisulfonate, $\text{Al}(\text{O}_2\text{SR})_3$, entstehen. Der Versuch, die gewünschten Derivate des Aluminiums aus den Trialkylen und einfachen Sulfinsäuren darzustellen, scheiterte an der Instabilität der Säuren⁵. Für die Gewinnung der noch fehlenden Primärglieder in der homologen Reihe der metallorganischen Alkansulfonate des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums schien die sogenannte "Silbersalzmethode"⁶ geeignet zu sein, die z.B. auch beim Germanium⁷ erfolgreich eingesetzt werden konnte.

Bringt man in Pentan als Lösungsmittel bei Temperaturen um 0°C scharf getrocknetes AgO_2SCH_3 ⁸ mit Dimethylaluminiumbromid zur Reaktion (tropfenweise Zugabe des verdünnten Dialkylmetallhalogenids zur Aufschlammung des Silbersalzes), so erhält man in 40–50%iger Ausbeute das bislang unbekannte Dimethylaluminiummethansulfonat:



Man rührt nach beendeter Zugabe noch etwa drei Stunden bei Raumtemperatur weiter, filtriert von unlöslichen Feststoffanteilen ab und entfernt anschliessend das Lösungsmittel im Vakuum. Dimethylaluminiummethansulfonat stellt eine farblose, zähviskose Flüssigkeit

*Teil der Ref. 1.

dar, die bei etwa 65°C und 10⁻² mmHg destilliert werden kann. (Analysen, gef.: C, 26.7; H, 6.5; Al, 19.8; S, 23.0. C₃H₉AlO₂S ber.: C, 26.46; H, 6.66; Al, 19.82; S, 23.55%.) Die Verbindung ist, wie erwartet, gegenüber Luftsauerstoff und Wasser sehr empfindlich und löst sich gut in unpolaren organischen Lösungsmitteln. In benzolischer Lösung findet man kryoskopisch das zweifache Formelgewicht.

Im ¹H-NMR-Spektrum der CCl₄-Lösung sind zwei Singulettsignale mit dem Flächenverhältnis 2/1 zu beobachten (+54 Hz und -160 Hz bei 60 MHz, TMS als externer Standard), wobei das intensivere Signal bei höherem Feld den Metall-Methylprotonen, das schwächere Signal den S-CH₃-Protonen zuzuordnen ist. Das Schwingungsspektrum beweist eindeutig die Zugehörigkeit dieser Verbindung zur Klasse der O,O'-Sulfinate⁹:

[(CH₃)₂AlO₂SCH₃]₂ besitzt also ein achtegliedriges, sicherlich gewelltes Grundgerüst mit zwei zweizähligen Sulfinatobrückengruppierungen. In Tabelle 1 sind die Frequenzwerte der Spektren (IR und Raman) mit den Zuordnungsvorschlägen enthalten. (Das IR-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer Gerät, Typ 457, das Ramanspektrum mit einem Coderg PH 0 aufgenommen.)

TABELLE 1

IR- UND RAMANSPEKTRUM VON [(CH₃)₂AlO₂SCH₃]₂

IR (Int.) ^a		RE (Int.)		Zuordnung		
3009	(Sch)	3020	m	dp	ν _{as} (CH ₃ -S)	
		2940	(Sch)	dp	ν _{as} (CH ₃ -Al)	
2928	st-m	2930	sst	p	ν _s (CH ₃ -S)	
2893	s-m	2899	sst	p	ν _s (CH ₃ -Al)	
2826	s	2830	m	p	2 × δ _{as} (CH ₃)	
1433	(Sch)	1439	s (br)	dp	δ _{as} (CH ₃ -Al)	
1412	}	1418	}	s-m	dp	δ _{as} (CH ₃ -S)
1402		1410				
1305	m	1305	ss	p	δ _s (CH ₃ -S)	
1193	st	1195	st-m	p	δ _s (CH ₃ -Al)	
1042	}	1050	(Sch) s	dp	ν _{as} (SO ₂) (Geg.+Gleicht.)	
1018						
		1000	m	p	ν _s (SO ₂) (Gleicht.)	
975	sst (br)	985	s-m (Sch)	dp	ν _s (SO ₂) (Gegent.)	
950	(Sch)	953	s (br)	dp	ρ(CH ₃ -S)	
		715	sst	p	ν(C-S)	
688	sst (br)	695	m	dp	ν _{as} (AlC ₂) + ρ(CH ₃ -Al)	
		615	ss (br)	dp	δ(SO ₂)	
588	s-m	590	st-m	p	ν _s (AlC ₂)	
561	Sch	555	st	p	δ _s (SO ₂) + ν(AlO ₂)	
515	s					
435	ss (br)	435	s (br)	p	δ(CSO)	
390	s	390	s-m			
325	ss	330	m	p	δ _s (AlC ₂)	
285	s-m (br)	295	s-m	p	δ(CAlO)	

^a Werte in cm⁻¹, sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, (Sch) = Schulter und (br) = breit; p = polarisiert, dp = depolarisiert.

DANK

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- 1 V. Gaiser, *Zulassungsarbeit Universität Stuttgart*, in Vorbereitung.
- 2 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 63; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366 (1969) 22.
- 3 A.T.T. Hsieh, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 293.
- 4 A.G. Lee, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 467.
- 5 J. Weidlein, *Habilitationsschrift Universität Stuttgart*, 1971.
- 6 E. Lindner und K. Schardt, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 111.
- 7 E. Lindner und K. Schardt, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) C33.
- 8 E. Lindner, unveröffentlicht.
- 9 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 257, s. dort weitere Lit;