

METALLORGANISCHE ACHTRINGVERBINDUNGEN DER ELEMENTE ALUMINIUM, GALLIUM, INDIUM UND THALLIUM*

JOHANN WEIDLEIN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 3. Juli 1972)

INHALTSÜBERSICHT

I.	Einleitung	257
II.	Verbindungen mit eingliedrigen Brückengruppen	259
	A. Fluoride	259
	B. Hydroxide	260
	C. Alkoxide	261
	D. Azide	262
III.	Verbindungen mit dreigliedrigen Brückengruppen	262
	A. Sulfinat	262
	1. Durch Einschlebung von SO ₂	262
	2. Aus Trialkylen und Sulfonsäuren	265
	B. Sulfonat	265
	1. Durch Einschlebung von SO ₂	265
	2. Aus Trialkylen und Sulfonsäuren	267
	C. Carbonsäurederivate	267
	1. Durch Einschlebung von CO ₂	267
	2. Aus Trialkylen und Carbonsäuren	268
	D. Thio- und Dithiocarbonsäurederivate	271
	E. Carbonsäure- und Thiocarbonsäureamide	273
	F. Verbindungen mit phosphor- und arsenhaltigen Brückengruppen	274
	G. Sulfoximide	276
IV.	Verbindungen mit zweigliedrigen Brückengruppen	277
	A. Cyanide	277
V.	Zusammenfassung mit Übersichtstabelle	277
	Literatur	283

I. EINLEITUNG

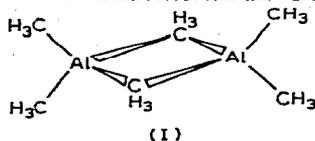
Metallorganische Verbindungen der Elemente Aluminium, Gallium, Indium und Thallium gehören zu den sogenannten "Elektronenmangelverbindungen". Aus diesem Grunde werden Elektronendonatoren, wie z.B. Äther, Amine oder Phosphine zu sehr beständigen Molekülverbindungen addiert. So erklärt sich auch die ausgeprägte Tendenz zur Assoziation, wodurch wiederum der Elektronenmangel des Zentralatoms behoben, und die in dieser Gruppe des Periodensystems bevorzugte Koordinationszahl vier erreicht wird. Man kennt allerdings eine Vielzahl von Beispielen, bei denen dies nicht zutrifft. So sind die meisten Dialkylthalliumderivate weitgehend ionisch ($R_2Tl^+X^-$, z.B.Lit. 1) gebaut und

* Herrn Professor Dr. Georg Brauer zum 65. Geburtstag gewidmet.

selbst die einfachen Trialkyle der vier zur Diskussion stehenden Elemente gehören z.T. zu diesen Ausnahmen. (Unter einfachen Trialkylen ist im folgenden stets das Methyl- oder Äthylderivat gemeint. Die sterische Hinderung grosser und sperriger Alkylreste kann, im Gegensatz zu kleinen Gruppen, durchaus die Bildung von Assoziaten unmöglich machen.)

Trimethylaluminium ist im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand dimer^{24,9}, das Galliumhomologe aber stets monomer¹⁰⁻¹². Trimethylindium ist in Lösung nicht assoziiert¹², im festen Zustand beweist die Röntgenstrukturanalyse die Existenz tetramerer Einheiten¹³. Ähnliches gilt für Trimethylthallium^{14,15}.

Sind Assoziationen zu beobachten, so kann von Ringverbindungen gesprochen werden, denen im einfachsten Fall viergliedrige Grundgerüste angehören, z.B. :

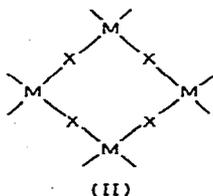


(Ein kürzlich für $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ postuliertes 6-Ringsystem mit $\text{Al}-\text{H}-\text{CH}_2-\text{Al}$ -Brücken¹⁶ konnte durch erneute röntgenographische Untersuchungen widerlegt werden.¹⁷)

Die meisten dimeren metallorganischen Verbindungen des Aluminiums, Galliums und Indiums weisen ein vergleichbares (planares) Vierringgerüst auf. Daneben sind auch 5-, 6-, 8- und mehrgliedrige Ringsysteme bekannt (I. Haiduc gibt auch eine zusammenfassende Übersicht über 4-, 5- und 6-gliedrige Ringverbindungen von Elementen der III. Hauptgruppe¹⁸). In den letzten Jahren ist den Achtringmolekülen auffälliges Interesse entgegengebracht worden. Der vorliegende Überblick beschäftigt sich mit der Darstellung und der Struktur derartiger Ringverbindungen.

Besitzt das Zentralatom die Koordinationszahl 4, so sind für 8-gliedrige Ringsysteme verschiedene Konstruktionsmöglichkeiten denkbar:

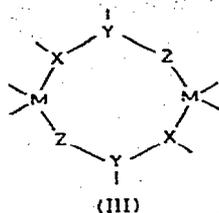
1. Der als Brücke zwischen den Metallatomen fungierende Ligand ist eingliedrig, die Verbindung muss vierfach assoziiert sein, damit ein achthgliedriges Grundgerüst resultiert:



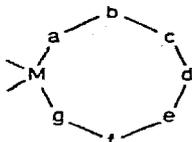
Es ist dabei nicht notwendig, dass der Ligand X einatomig ist. Entscheidend ist, dass nur ein Atom des evt. mehratomigen Liganden die Brückenfunktionen übernimmt.

(z.B. I)

2. Der als Brücke fungierende Bindungspartner ist dreigliedrig, das Dimere kann dann ein 8-Ringgerüst aufweisen. Diesem Strukturtyp gehört die grösste Zahl der metallorganischen Achtringmoleküle der schweren Elemente der III. Hauptgruppe an. Wiederum kann jedes Brückenatom seinerseits weitere Liganden tragen, entscheidend ist die Zahl der Ringatome:

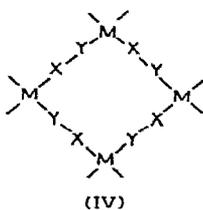


3. Die Verbindung ist monomer. Um ein 8-Ringmolekül zu erhalten, muss ein zweizähliger Ligand mit 7 Brückengliedern vorhanden sein:



Weder mit gleichen noch mit verschiedenen Einzelementen a bis g ist bislang ein derartiges Molekül dargestellt worden. Das Bauprinzip ist aber bekannt und es gibt beim Aluminium 6-gliedrige¹⁹, beim Silicium und Germanium 7-gliedrige^{20, 21} und beim Zinn²² 8- und mehrgliedrige Ringmoleküle dieses Typs.

4. Mit zweigliedrigen Brückengruppen ist kein Achtringgerüst zu erhalten. Da man aber für zweigliedrige nur aus zwei Atomen bestehende Brücken ein lineares Bauprinzip annehmen darf, soll ein derartiger Molekülbaustein als Einheit betrachtet werden. Das vierfach assoziierte Molekül (streng genommen ein 12-gliedriger Ring) kann bei dieser Vereinfachung als Achtringmolekül angesehen werden:



In der folgenden Zusammenfassung soll über metallorganische Verbindungen der Elemente Aluminium, Gallium, Indium und Thallium die Rede sein, denen die angeführten Bauprinzipien zugrunde liegen.

II. VERBINDUNGEN MIT EINGLIEDRIGEN BRÜCKENGRUPPEN

A. Fluoride

Unter den einfachen Dialkylmonohalogeniden ($R_2M\text{Hal}$ mit $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) der Elemente Al, Ga und In besitzen die Fluorverbindungen eine Sonderstellung. In allen Fällen ist das Halogenatom Brücke zwischen zwei Metallatomen. Während bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden in der Regel Dimere ($M_2\text{Hal}_2$ -Vierringgerüst) vorhanden sind,

kennt man bei den Fluoriden neben polymeren Produkten ($\text{In}^{23,24}$) auch trimere und tetramere Assoziate. (Dialkylthalliumhalogenide, einschliesslich des Fluorids, sind weitgehend ionisch gebaut^{1,25}.) Dimethyl-, Diäthyl- und Diphenylaluminiumfluorid sind in benzolischer Lösung und im Dampf vierfach assoziiert²⁶⁻²⁸; sie weisen achtegliedrige M_4F_4 -Ringgerüste auf (Strukturmodell II, $\text{X} = \text{F}$, an jedes Metallatom sind zwei Alkylgruppen gebunden.) Man kann sie entweder durch Umhalogenieren der entsprechenden Monochloride mit NaF^{29} oder durch Umsetzung von AlR_3 mit R_3SiF oder R_3SnF darstellen²⁶. ^1H -NMR-Messungen am Methylderivat zeigen ein 1/2/1-Triplett, was auf koordinativ zweiwertiges Fluor hinweist²⁶. Die Schwingungsspektren (IR und Raman) der zähviskosen, nahezu glasigen Dialkylaluminiumfluoride bzw. deren Lösungen in CCl_4 oder C_6H_6 deuten auf planare oder nur wenig gewellte Ringgerüste hoher Symmetrie hin^{27,30}. Die hochsymmetrische Anordnung scheint zumindest für die sehr viskosen Reinsubstanzen fraglich, zumal Elektronenbeugungsuntersuchungen an Dimethylaluminiumfluorid-Dampf planare Strukturen ausschliessen²⁸. Genauere Aussagen waren allerdings nicht möglich, da das Achtringsystem einem raschen Konfigurationswechsel ("Umklappen" des gewellten Rings) unterliegt.

Die homologen Verbindungen des Galliums ($(\text{CH}_3)_2\text{GaF}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaF}$) sind nach analogen Verfahren zu erhalten^{31,32}. Sie sind aber nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol nur dreifach assoziiert, (nach den Schwingungsspektren ist hier ein planares Sechsringergerüst vorhanden³²) wie auch die höheren Dialkylaluminiumfluoride $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{AlF}$ und $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlF}$ nur mehr das dreifache Formelgewicht aufweisen^{29,33}. Allein beim Dimethylgalliumfluorid konnte auch die tetramere Form isoliert werden. Sie bildet sich bei längerem Lagern (1–2 Wochen) zwischen $5-10^\circ$ aus dem Trimeren und besitzt ein 8-gliedriges Ringgerüst³⁴. Sie wandelt sich aber bei wenig erhöhter Temperatur leicht wieder in das niedermolekulare Assoziat um.

B. Hydroxide

Als Isostere der Fluoride kennt man beim Gallium, Indium und Thallium die entsprechenden Hydroxide. Eine Verbindung der allgemeinen Zusammensetzung R_2AlOH ist bisher nicht beschrieben worden. Sehr genau wurde Dimethylgalliumhydroxid untersucht, das aus $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und der stöchiometrischen Menge Wasser bei tiefen Temperaturen darzustellen ist³⁵. Die Verbindung ist im Hochvakuum sublimierbar, in Lösung 3–4-fach assoziiert³⁶ und besitzt auf Grund schwingungsspektroskopischer Daten³⁷ und vor allem

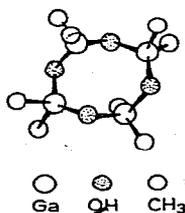


Fig.1. Struktur des Dimethylgalliumhydroxids nach Smith und Hoard³⁶.

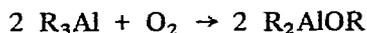
auf Grund von röntgenographischen Strukturanalysen^{36, 38} eine nur wenig gewellte Acht-ringstruktur hoher Symmetrie (siehe Figur 1). Das Diäthylgalliumhydroxid³¹ hat möglicherweise dieselbe Gerüststruktur.

Trimethylindium reagiert mit Wasser rasch und heftig unter Abspaltung zweier Methylgruppen³⁹, was beim Trimethylgallium erst beim Erwärmen der Fall ist^{31, 40}. Dennoch kann aus $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ wie auch aus $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ das Monohydroxid dargestellt werden⁴¹.

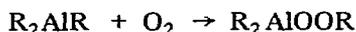
Dimethylthalliumhydroxid schliesslich ist eine in Wasser beständige und gut lösliche Verbindung, deren wässrige Lösung, ähnlich einer Lösung von TlOH , stark alkalisch reagiert⁴². $(\text{CH}_3)_2\text{TlOH}$ ist also weitgehend in $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$ und OH^- Ionen dissoziiert, doch sollen in konzentrierteren Lösungen auch Dimere mit OH-Brücken vorhanden sein⁴³. Allerdings lassen Ramanspektren solcher Lösungen keinerlei Anzeichen für kovalente $\text{Tl}-\text{O}-\text{Tl}$ -Bindungen erkennen⁴⁴.

C. Alkoxide

Ersetzt man in den Hydroxiden die OH-Gruppen durch OR-Gruppen, so gelangt man zu den Dialkylmetallalkoxiden, die in grosser Vielfalt auch beim Aluminium bekannt sind¹⁸. Man erhält sie entweder durch Umsetzung der Trialkyle mit wasserfreien Alkoholen im Verhältnis 1/1 oder durch vorsichtige Einschlebung von Sauerstoff in eine der Metall-Kohlenstoff-Bindungen^{45, 46}:



Diese Reaktion verläuft sicher über Peroxide:



und ist von der analogen Autoxidation der Alkylaluminium- und -magnesiumverbindungen her wohl bekannt.

Die einfachen Dialkylmetallalkoxide (R_2MOR mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ und Tl) stellen destillierbare Stoffe dar, denen ein Assoziationsgrad von zwei oder drei zukommt⁴⁷⁻⁵³. Die sechsgliedrigen Ringgerüste der trimeren Produkte (M_3O_3 -Ring mit $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ -Brücken) sind nach Aussage von IR- und Ramanspektren⁵³ und nach Elektronenbeugungsuntersuchungen⁵⁴ (an trimerem $(\text{CH}_3)_2\text{AlOCH}_3$) nicht vollkommen planar. Vornehmlich bei den Aluminiumalkoxiden sind höhere Oligomere wahrscheinlich, doch sind Tetramere, die ein 8-gliedriges Ringgerüst aufweisen könnten, nicht in reiner Form isoliert worden.

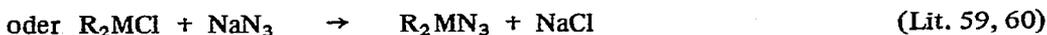
Das 4- oder 6-Ringgerüst dieser Alkanolate bleibt (meistens) auch erhalten, wenn die an das Metallatom gebundenen Alkylgruppen z.B. durch die Halogenatome Cl oder Br ersetzt werden. Beim $\text{Br}_2\text{GaOC}_2\text{H}_5$, einem Produkt, das nur bedingt in die Reihe der diskutierten metallorganischen Verbindungen gehört, ist das Tetramere dargestellt worden. Wie den ¹H-NMR-Daten aber zu entnehmen ist, liegt hier kein 8-gliedriges Ringgerüst vor⁵⁵.

Zu den Alkoxiden können auch die Siloxane R_2MOSiR_3 und Germoxane R_2MOGeR_3 gerechnet werden. Sie sind für die vier schweren Elemente der III. Hauptgruppe bekannt und ausnahmslos zweifach assoziiert. Röntgenographische Studien ergaben planare M_2O_2 -Vierringgerüste (siehe dazu zusammenfassende Übersicht Lit. 56).

D. Azide

Von den zahlreichen weiteren Dialkylmetallverbindungen mit eingliedrigen Brückenelementen (wobei diese Brücke selbst mehratomig sein kann) sollen noch die Dialkylmetallazide erwähnt werden.

Sie lassen sich nach folgenden Methoden herstellen:



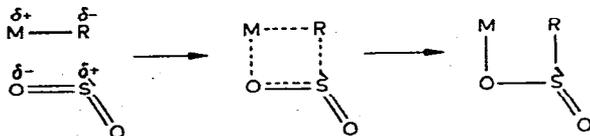
Während die einfachen Alkyle des Aluminiums und Galliums trimere, destillierbare Azide ergeben, ist Dimethylindiumazid fest und in Nitrobenzol zweifach assoziiert, das entsprechende Thalliumderivat ionisch gebaut⁵⁷. Die Assoziationen erfolgen über das α -N-Atom der Azidogruppe, den trimeren Dialkylmetallaziden gehören 6-gliedrige planare Ringgerüste der Symmetrie D_{3h} an. (Die Ermittlung der Gerüststruktur erfolgte mit Hilfe der IR- und Ramanspektren.) Wie Dimethylgalliumfluorid³⁴ so weist auch Dimethylaluminiumazid nach längerem Lagern ein deutlich erhöhtes Molekulargewicht auf. Diese Erhöhung kann auf die Bildung der vierfach assoziierten Form (8-Ringgerüst) zurückgeführt werden. Genaue Charakterisierungen waren aber wegen der Instabilität des Tetrameren (Rückbildung der trimeren Verbindung) nicht möglich.

III. VERBINDUNGEN MIT DREI GLIEDRIGEN BRÜCKENGRUPPEN

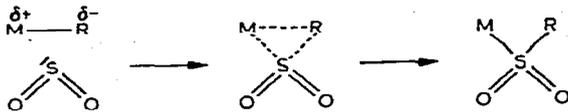
A. Sulfinat

1. Durch Einschiebung von SO_2

Die Einschiebungsreaktionen von Schwefeldioxid in Metall-Kohlenstoff-Bindungen gehören zu den am längsten bekannten Reaktionen dieser Art. Sie wurden schon bei der Entdeckung der Alkyl- und Arylderivate des Mg ⁶¹, Sn ⁶², Pb ⁶³, Zn ⁶⁴ und Hg ⁶⁵ zu deren Charakterisierung benutzt. Die elektrophile Spaltung der $M-C$ -Bindung ist auf zwei verschiedenen Wegen denkbar⁶⁶:

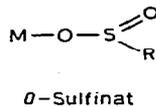
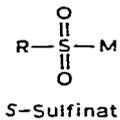


und

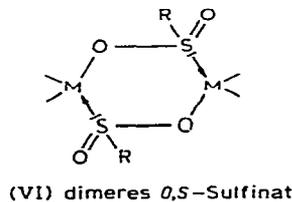
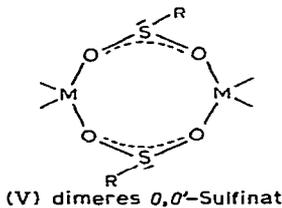


Übergangsmetalle und einige Hg-Verbindungen bevorzugen den zweiten Reaktionsweg, hingegen vollzieht sich der Einbau von Schwefeldioxid bei den Alkylen der Hauptgruppenelemente häufig nach der ersten Methode. Nicht nur auf die Art der Sulfinierung, sondern auch auf deren Ausmass hat der Charakter des Metalls massgebenden Einfluss. So reagieren manche Metallalkyl erst nach Stunden oder Tagen unter Druck vollständig mit SO_2 , wogegen sich andere schon bei tiefen Temperaturen sehr rasch und heftig umsetzen.

Für die Struktur der Sulfinat sind zunächst zwei grundsätzlich verschiedene Anordnungen der RSO_2 -Gruppe zu diskutieren^{66, 67}:



Neben diesen beiden Möglichkeiten für einzählige Sulfinatgruppen sind zahlreichen Verbindungen bekannt, in denen die RSO_2 -Gruppierung als zweizähliger Ligand oder als zweizählige Brücke (O, O'-Sulfinat und gemischte O, S-Sulfinat) fungiert, z.B.:



Eine Unterscheidung der verschiedenen Strukturformen ist mit Hilfe der Schwingungsspektren gut möglich, wobei die Lage der S-O-Valenzschwingungen wichtigstes Kriterium darstellt. In zusammenfassenden Arbeiten haben Kitching⁶⁷ und Lindner⁶⁶ über Strukturuntersuchungen an Sulfinaten der unterschiedlichsten Art berichtet, sodass auf diese Publikationen verwiesen werden kann.

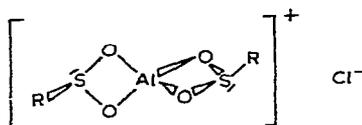
Die SO_2 -Einschiebungsverbindungen von Alkylderivaten der III. Hauptgruppe gehören ausnahmslos dem O, O'-Sulfinatobauprinzip an. Die RSO_2 -Gruppe fungiert als zweizählige Brücke zwischen den Metallatomen, sodass zweifach assoziierte Sulfinat (Strukturmodell V) zu den Verbindungen mit 8-gliedrigen Grundgerüsten zu rechnen sind.

Setzt man die Aluminiumalkyle $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ oder $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ oder deren etwas reaktionsträgere Äthylätherate in Pentan, Hexan oder Äther als Lösungsmittel bei Temperaturen unterhalb -20° mit Schwefeldioxid um, so werden sämtliche Al-C-Bindungen gespalten^{68, 69}.

Im Falle der Ätherate wird Äther abgespalten. (Wird mit einem Unterschuss an SO_2 gearbeitet, so liegt nach beendeter Reaktion unumgesetztes Trialkyl vor.) Man erhält röntgenamorphe, weisse Festkörper, die in unpolaren und polaren organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Sie lassen sich nicht unzerstört schmelzen und zeigen auch bei Temperaturen um 250° im Hochvakuum keine Flüchtigkeit. Die hydrolytische Zersetzung führt zu Alkansulfinsäuren⁶⁸⁻⁷⁰. (Octan- und Dodecansulfinsäure wurden in guten Ausbeuten auf diese Weise dargestellt⁶⁹.) Die IR- und Ramanspektren der offensichtlich hochpolymeren Aluminiumalkansulfinate lassen erkennen, dass alle drei RSO_2 -Gruppen Brückenfunktionen ausüben, sodass dem Zentralatom Al die Koordinationszahl sechs zuzuordnen ist⁷⁰.

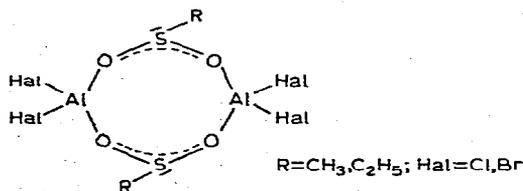
Werden mono- oder disubstituierte Aluminiumalkyle (R_2AlX oder RAlX_2) mit Schwefeldioxid behandelt, so beobachtet man je nach der Art der Substituenten X die Aufnahme von zwei oder einem Mol SO_2 je Mol Substitutionsprodukt.

Die bisher untersuchten Monosubstitutionsprodukte (die mit SO_2 im Verhältnis 1/2 reagieren) lassen sich in zwei Klassen einteilen: ist der Ligand X zur Brückenbildung befähigt ($\text{F}^{70,71}$, $\text{SCN}^{70,71}$, N_3^{71} , OOCR^{71}), so führt die Umsetzung mit Schwefeldioxid zu hochpolymeren Stoffen. Wie im reinen Trisulfinat hat das Zentralatom Al die Koordinationszahl sechs, nur ist hier eine RSO_2 -Brücke durch eine X-Brücke ersetzt⁷⁰. Ist aber der Substituent X zur Brückenbildung nicht im erforderlichen Masse in der Lage (Cl, Br), so unterscheiden sich die entstehenden Sulfinate von den vorgenannten u.a. in ihrer guten Löslichkeit in flüssigem Schwefeldioxid. In diesem Lösungsmittel liegen möglicherweise ionische Bruchstücke vor. z.B.:



Im Festkörper muss dieses ionische Bauprinzip nicht unbedingt erhalten bleiben, doch erreicht das Zentralatom sicherlich nicht mehr die maximal mögliche Koordinationszahl^{70,71}.

Beim Aluminium erhält man nur aus den Disubstitutionsprodukten RAlCl_2 und RAlBr_2 (Reaktion im Verhältnis 1/1) und SO_2 Sulfinsäurederivate mit 8-gliedrigen Ringgerüsten⁷⁰.



($\text{Cl}_2\text{AlO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ ist auch aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ dargestellt worden⁷².) Diese Di-halogenoalkansulfinate sind farblose Festkörper, die niedrig (unter 100°) schmelzen und

deren Schmelzen sehr zähviskos sind. Sie lösen sich in organischen Lösungsmitteln und weisen in Benzol das zweifache Formelgewicht auf^{70, 71}.

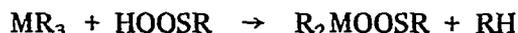
Die einfachen Trialkyle des Galliums [$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ^{70, 76}], Indiumtrimethyl^{70, 73} und Thalliumtrimethyl⁷⁴ reagieren in Lösung bei etwa -50° auch mit überschüssigem SO_2 unter Spaltung von nur einer Metall-Kohlenstoff-Bindung. Molekulargewichtsbestimmungen, massen-, schwingungs- und ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen beweisen die achtgliedrige Gerüststruktur dieser dimeren Dialkylmetallsulfinate. Mit der Ausnahme des Thalliumderivats handelt es sich um destillierbare oder sublimierbare Substanzen, die z.T. in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Neben der planaren Achtringstruktur (die wenig wahrscheinlich ist) müssen eine Reihe gewellter Formen in Betracht gezogen werden. Hiervon konnten mit Hilfe der IR- und Ramanspektren Modelle hoher Symmetrie (mit einem Inversionszentrum) ausgeschlossen werden^{70, 71, 76}. Eine weitergehende Festlegung der Ringsymmetrie war bislang nicht möglich. (Siehe dazu Strukturmodell V, $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$, an jedes Metallatom sind zwei Alkylgruppen gebunden.)

Die Reaktionsfähigkeit der Trimethylderivate gegenüber Schwefeldioxid bei etwa -50° zeigt zunächst die erwartete Abstufung: $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 > \text{Ga}(\text{CH}_3)_3 > \text{In}(\text{CH}_3)_3 > \text{Tl}(\text{CH}_3)_3$. Bei Temperaturen über -45° oder bei der homologen Äthylreihe zeigen die Indiumderivate eine grössere Reaktionsfreudigkeit als die Derivate des Galliums⁷³. Man beobachtet hier die Spaltung sämtlicher In-C-Bindungen. Wie beim Aluminium gelangt man zu Metalltrisulfinate, wobei dem Metallatom die Koordinationszahl sechs zuzuordnen ist⁷³.

Mit Ausnahme der einfachen Alkoxide R_2MOR (mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$) reagieren mono- und disubstituierte Alkylderivate der genannten Elemente nicht mit Schwefeldioxid⁷⁰. Erstere reagieren mit SO_2 nur im Verhältnis 1/1, hier erfolgt aber nicht die Spaltung einer der Metall-C-Bindungen, sondern die Einschlebung findet in die polarere Metall-O-Bindung statt^{53, 73, 74}. Man erhält Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung R_2MOOSOR , Tautomere der unten angeführten Sulfonate.

2. Aus Trialkylen und Sulfinsäuren

Die Umsetzung von Trialkylen mit Sulfinsäuren im Verhältnis 1/1 führt ebenfalls zur Bildung von Dialkylmetallsulfinate:



Nach diesem Verfahren konnten mit Benzolsulfinsäure die Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{AlOOSC}_6\text{H}_5]_2$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{GaOOSC}_6\text{H}_5]_2$ in guten Ausbeuten synthetisiert werden⁷⁵. Die Gewinnung der entsprechenden Methan- und Äthansulfinate scheiterte bisher an der Instabilität der zugehörigen freien Sulfinsäuren⁷¹.

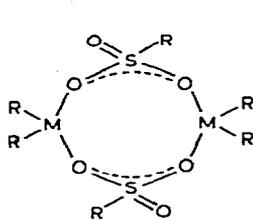
B. Sulfonate

1. Durch Einschlebung von SO_3

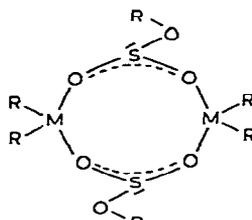
Das Gebiet der Einschlebungreaktionen mit Schwefeltrioxid ist bislang wenig beachtet

worden. In diesen Arbeiten wird fast ausschliesslich über die Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindungen durch SO_3 bei den Alkylen der IV. Hauptgruppenelemente berichtet. Neben monomeren Alkansulfonaten des Siliciums und Germaniums konnten polymere Di- und Trisulfonate des Zinns und Bleis isoliert werden⁷⁷⁻⁷⁹. 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 (also den Alkansulfonsäuren oder deren Natriumsalzen) galt⁸⁰.

Der Mechanismus der SO_2 -Einschiebung kann sinngemäss auf die Umsetzungen mit Schwefeltrioxid übertragen werden⁶⁷. Die einfachen Trialkyle des Al, Ga und In reagieren in Pentan als Lösungsmittel mit SO_3 (in CH_2Cl_2) unter Spaltung einer Metall-C-Bindung. Auch mit überschüssigem SO_3 ist bei Temperaturen um -30° nur das 1/1 Produkt (Monosulfonat) zu erhalten⁸¹. Die Dialkyl-sulfonate des Aluminiums und Galliums stellen niedrig (unter 100°) schmelzende Feststoffe oder Flüssigkeiten dar. Sie sind in organischen Lösungsmitteln löslich und besitzen nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol das zwei- oder dreifache Formelgewicht. In den Schwingungsspektren sind drei S-O-Valenzschwingungen zu beobachten, ($\nu(\text{S}=\text{O})$ zwischen 1260 und 1310 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ zwischen 1100 und 1170 cm^{-1} und $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ zwischen 1020 und 1080 cm^{-1}) was auf zweizählige Sulfonatobrücken hinweist. Den dimeren Molekülen gehört demnach ein achtgliedriges (VII), den trimeren Molekülen wahrscheinlich ein zwölfgliedriges Grundgerüst an⁸¹.



(VII)



(VIII)

Fälschlicherweise wurden auch Verbindungen der Struktur VIII als Sulfonate bezeichnet. Es handelt sich aber um Derivate, die durch Einschiebung von Schwefeldioxid in die Metall-O-Bindungen von Dialkylmetallalkoxiden dargestellt werden können. Man kann sie als Verbindungen des Monoesters der Schwefligen Säure (HOOSOR) ansehen. In den IR-Spektren dieser Achtringverbindungen fehlt im Vergleich zu den Sulfonaten die frequenzhohe S=O-Balenzschwingung um 1300 cm^{-1} und vor allem die sehr charakteristische $\nu(\text{C}-\text{S})$ um 700 cm^{-1} .

Dimethylindium- bzw. -thalliummethansulfonat zeigt im Gegensatz zum Al- bzw. Ga-homologen nur zwei S-O-Valenzabsorptionen. Diese sind mit denen des freien Sulfonations CH_3SO_3^- frequenzgleich. Die Verbindungen lösen sich gut und ohne Zersetzung in Wasser⁸², wogegen das Al- und Ga-derivat hydrolytisch rasch zerstört werden. Molekulargewichtsbestimmungen, sowie IR-, Raman- und ^1H -NMR-Spektren in Wasser lassen hier eine Dissoziation in die Bruchstücke $(\text{CH}_3)_2\text{M}^+$ und CH_3SO_3^- erkennen. Die Flüchtigkeit des

Dimethyl- und besonders des Diäthylindiumderivates und die (mässige) Löslichkeit dieser Verbindungen in reinem Pyridin machen aber in der Gasphase und in Pyridinlösung ein Bauprinzip mit $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---S(=O)R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ Brücken wahrscheinlich^{81,82}.

2. Aus Trialkylen und Sulfonsäuren

Unter Abspaltung von Methan oder Äthan reagieren die einfachen Trialkyle des Aluminiums, Galliums und Indiums (z.B.) mit Methansulfonsäure. Bei der Umsetzung im Verhältnis 1/1 fallen die Sulfonate in hoher Reinheit und guten Ausbeuten an und sind in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften mit den entsprechenden SO_3 -Einschiebungsverbindungen identisch^{75, 81}. Weiterhin sind auf diese Weise gemischte Dialkylmetall-methansulfonate zugänglich⁸¹, die zusammen mit den übrigen SO_3 -Verbindungen in Tabelle 2 eingeordnet sind.

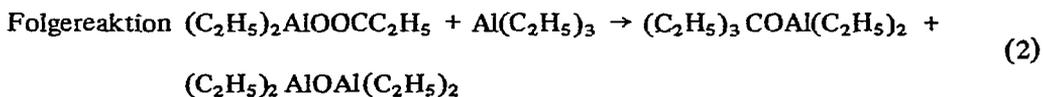
C. Carbonsäurederivate

1. Durch Einschiebung von CO_2

Die Trialkyle des Aluminiums, Galliums und Indiums reagieren mit CO_2 bei Normaldruck nur unter Spaltung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung:



Während die Alkyle des Ga und In erst in der Nähe ihrer Siedepunkte (evt. in siedendem Xylol) merklich Kohlendioxid absorbieren (was zuerst bei den Triphenylverbindungen nachgewiesen werden konnte⁸³) reagieren die Alkyle des Aluminiums schon bei Raumtemperatur heftig und vollständig mit CO_2 . Leitet man aber Kohlendioxid z.B. in Aluminiumtriäthyl ein, so werden drei Mol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ auf ein Mol CO_2 benötigt. Die Umsetzung verläuft in Teilschritten⁶⁹:



Das stets im Überschuss vorhandene Trialkyl alkyliert das in erster Stufe (1) gebildete Diäthylpropionat weiter (2). Die Hydrolyse der Folgeprodukte führt zu Triäthylcarbinol, Äthan und Al-oxidhydrat. Die unerwünschte Sekundärreaktion (2) ist nicht zu vermeiden, wenn bei tiefen Temperaturen gearbeitet wird, da z.B. mit festem CO_2 keine Reaktion mehr eintritt⁸⁴. Man kann aber in ein heftig von Kohlendioxid durchwirbeltes Lösungsmittel langsam verdünntes Aluminiumtriäthyl (bzw. allgemein Trialkyl) eintropfen. Nach diesem Prinzip der "umgekehrten Reaktionsführung" entsteht hauptsächlich das Primärprodukt⁶⁹. Weiterhin liefern auch die weniger reaktionsfähigen Aluminiumalkyl-ätherate mit Kohlendioxid nur Dialkyl-carboxylate. Die Folgereaktion (2) tritt nicht ein, da dann die Ätheraddukte offensichtlich nicht in der Lage sind, das Primärprodukt zu alkylieren. Unterhalb 100° findet hier keine Gasaufnahme statt⁶⁸. Erst ab etwa 110° beginnt bei den

einfachen Trialkylen des Aluminiums die CO_2 -Absorption, gleichzeitig wird Äther abgespalten^{69,85}. Neben zwei- oder dreifach assoziierten Carboxylaten findet man beim Al auch Oligomere mit einem Assoziationsgrad zwischen 10–20⁸⁵. Die Darstellungsart (Gewinnung bei Raumtemperatur oder aus dem Ätherat bei 110–120°) und die thermische Vorbehandlung scheint für den Assoziationsgrad dieser Carboxylate von ausschlaggebender Bedeutung zu sein.

Bei den Trialkylen des Galliums und Indiums sind Folgereaktionen nach Gleichung (2) nicht nachweisbar⁸⁵. Die Dialkylmetallcarboxylate lassen sich aber nur in geringer Menge isolieren, da die relativ hohen Temperaturen, die für eine sinnvolle Geschwindigkeit der CO_2 -Aufnahme erforderlich sind, bereits zur teilweisen Zersetzung der Ausgangsalkyle und auch der entstehenden Verbindungen führen. Zur präparativen Gewinnung analysenreiner Dialkylcarboxylate der Elemente Al, Ga und In ist die Methode der Kohlendioxid-Einschiebung nicht zu empfehlen.

2. Aus Trialkylen und Carbonsäuren

Für die Gewinnung analysenreiner Dialkylcarboxylate in präparativ guten Ausbeuten zeigen die folgenden Reaktionsgleichungen zwei weitere Möglichkeiten auf:



Die Reaktion der Trialkyle des Aluminiums, Galliums und Indiums mit einfachen Carbonsäuren in inerten Lösungsmitteln, wie z.B. Benzol, verläuft schon zwischen 5–10° quantitativ. Zur Vermeidung von Folgereaktionen (2) müssen die Trialkyle des Aluminiums wieder in Form ihrer Ätheraddukte eingesetzt werden⁸⁵. Es gelingt auf diesem Wege (3) auch die Primärglieder in der Reihe der Carboxylate, Formiate der Zusammensetzung R_2MOOCH , zu synthetisieren^{75,86}. (Wollte man solche Verbindungen durch CO_2 -Einschiebung erhalten, so müsste man sich der Dialkylmetallhydride als Ausgangsprodukte bedienen. Es wäre aber nur unter der Voraussetzung, dass die M–H-Bindung und nicht eine der M–C-Bindungen gespalten wird, mit der Bildung von Dialkylmetallformiaten zu rechnen. Umsetzungen dieser Art sind nicht beschrieben worden.) Die Trialkyle des Aluminiums und Galliums (bzw. die Ätheradditionsverbindungen) geben zur Bildung sublimierbarer oder destillierbarer Substanzen Anlass, denen nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol das zwei- oder dreifache Formelgewicht zukommt^{85–87}. Sie sind mit den niedermolekularen CO_2 -Einschiebungsverbindungen identisch. Die Schwingungsspektren zeigen eindeutig, dass die Carboxylatogruppe als zweizähliger Ligand fungiert: die CO_2 -Valenzschwingungen liegen im Bereich der entsprechenden Schwingungen des freien Carbonsäureanions ($\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ zwischen 1400 und 1500 cm^{-1}). Den dimeren Produkten ist daher ein 8-gliedriges, den trimeren Verbindungen wahrscheinlich ein 12-gliedriges Grundgerüst zuzuordnen. Ausserden deuten die IR- und Ramandaten der Dimeren auf gewellte 8-Ringsysteme hoher Symmetrie (evt. C_{2h}) hin. Die Befunde widersprechen den ¹H-NMR-Spektren nicht, auch wenn diesen Spektren kein entscheidender Aussagewert bezüglich der Ringstruktur zugebilligt werden

kann.

Erwartungsgemäss nimmt die Flüchtigkeit und die Löslichkeit (in organischen Lösungsmitteln) der Dialkylcarboxylate in Richtung auf die Indium-^{24, 85-88} und Thalliumhomologen⁸⁹ hinab. Ebenso sinkt die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser (so ist $(\text{CH}_3)_2\text{InOOCCH}_3$ in kaltem Wasser unzersetzt löslich⁸⁸). Bei den Derivaten des Indiums und Thalliums ist die Darstellungsmethode nach Gleichung 4 zunehmend ungeeignet, da aus den genannten Gründen Schwierigkeiten bei der Abtrennung des gebildeten NaCl auftreten können. Dies lässt sich vor allem beim Tl über die Reaktion von Dialkylthalliumhydroxiden oder -carbonaten mit Carbonsäuren umgehen⁸⁹. Während für die einfachen Dialkylthalliumcarboxylate (nach Aussage der IR-Spektren) ein weitgehend ionisches Bauprinzip anzunehmen ist, lässt die Ähnlichkeit der Schwingungsspektren von festem Dimethyl- oder Diäthylindiumacetat^{88, 90} bzw. Diäthylindiumpropionat⁸⁵ mit denen der Aluminium- und Galliumderivate einen vergleichbaren Aufbau aus assoziierten Molekülen vermuten (Molekulargewichtsbestimmungen der In-Verbindungen sind auf Grund der geringen Löslichkeit nur mit geringen Substanzmengen und daher ungenau durchzuführen). Wie die Kristallstrukturanalyse an $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InOOCCH}_3$ ⁹⁰ gezeigt hat, ist diese Annahme nur bedingt richtig (Fig. 2).

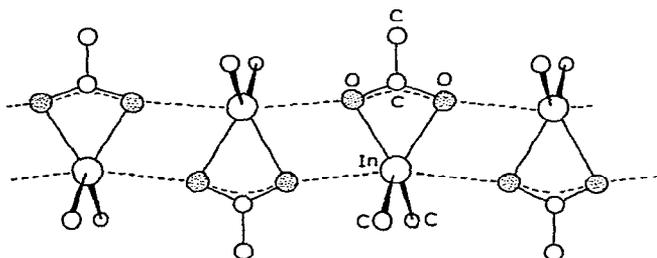


Fig. 2. Struktur des Diäthylindiumacetats, nach Hausen⁹⁰.

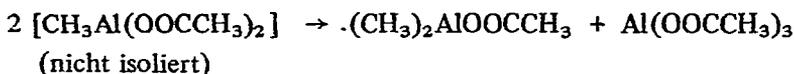
Die orthorhombische Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Die Acetatgruppe ist zwar zweizähliger Ligand, doch sind planare InO_2C -Vierringe vorhanden, die über die Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe miteinander verknüpft sind. Die Einzelmoleküle sind zentrosymmetrisch zueinander angeordnet. Das Zentralatom In besitzt die Koordinationszahl 6 (4 + 2). Auch im Dampf sind mindestens zwei solcher Einheiten verbunden, denn man findet im Massenspektrum des isotypen Diäthylindiumpropionats (wenn auch nur schwach) Peaks von Bruchstücken des dimeren Assoziats⁸⁵. Bei den einfachen Dialkylthalliumcarboxylaten ist im festen Zustand ein vergleichbares Bauprinzip denkbar, auch wenn schon von R_2Tl^+ und RCOO^- -Ionen gesprochen werden darf.

Verbindungen vom Typ R_2MHal oder RMHal_2 (mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ und $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) reagieren mit Kohlendioxid nicht^{85, 91}. Daher kann bei vielen Operationen Stickstoff als Schutzgas durch sorgfältig gereinigtes CO_2 ersetzt werden⁹². Halogensubstituierte Alkylmetallcarboxylate lassen sich aber aus den Dialkylcarboxylaten nach folgenden Methoden darstellen:

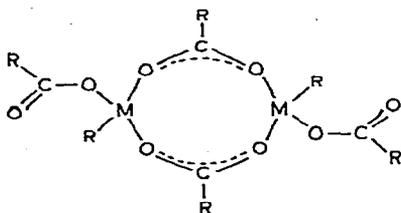


Reaktionsweg 5 ist bei Aluminium- und Galliumcarboxylaten geeignet^{85, 87}. Die Spektren der zähviskosen und farblosen Produkte lassen erkennen, dass die Grundgerüste der Ausgangsverbindungen nicht zerstört werden. Auch der Assoziationsgrad bleibt unverändert. Nach Gleichung 6 sind einmal Derivate des Al und Ga, zum anderen auch solche des In zu erhalten. Keine der beiden Methoden ist hingegen zur Gewinnung der Thalliumhomologen anwendbar: nach Reaktionsgleichung 5 entstehen Dialkylthalliumhalogenide, nach Gleichung 6 tritt keine Umsetzung ein.

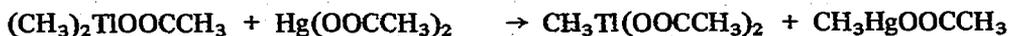
Neben halogensubstituierten Alkylmetallcarboxylaten lassen sich nach Gleichung 5 auch Alkylmetall-dicarboxylate synthetisieren (HOOCR anstatt HHal, dies entspricht einer Umsetzung der Trialkyle mit Carbonsäuren im Verhältnis 1/2)^{85, 87}. Bei höheren Al-trialkylen gelingt dies auch durch Spaltung zweier Metall-C-Bindungen mit Kohlendioxid. Dazu sind aber Drucke über 150 atm und Temperaturen zwischen 200–220° erforderlich^{69, 93}. Bei den Ga- und In-trialkylen ist die Aufnahme von mehr als einem Mol CO₂ je Mol Alkyl nicht festzustellen. Dimethylaluminiumacetat liefert nach Gleichung 5 ein Produkt, das aus zwei Komponenten, aber nicht aus Methylaluminiumdiacetat besteht: entweder reagiert primär entstehendes CH₃Al(OOCCH₃)₂ schneller mit der zugefügten Essigsäure zum nachgewiesenen Triacetat weiter, oder es disproportioniert rasch zum Mono- und Triacetat, wobei das Zentralatom die bevorzugten Koordinationszahlen vier und sechs erhält^{71, 85}:



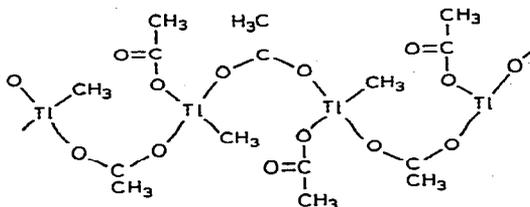
Im Gegensatz dazu sind nach demselben Verfahren aus Dialkylgalliumcarboxylaten und der berechneten Menge an Carbonsäure reine Dicarboxylate darstellbar. Wie die Schwingungsspektren dieser dimeren Verbindungen zeigen, sind zwei Arten von Carbonsäuregruppierungen vorhanden:



Das Achtringerüst des Ausgangsprodukts mit den beiden zweizähligen RCOO-Gruppen bleibt erhalten, die neu eingeführten Carbonsäuregruppierungen fungieren nur als einzählige Liganden^{85, 87}. Ähnliche Verhältnisse sind beim Methylthalliumdiacetat gefunden worden. Allerdings ist dieses Carbonsäurederivat auf einem anderen Wege zu erhalten:

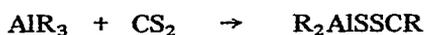
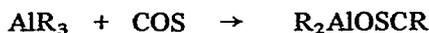


und im Gegensatz zum Galliumprodukt polymer⁸⁹:



D. Thio- und Dithiocarbonsäurederivate

Kohlenoxidsulfid oder Schwefelkohlenstoff vermögen nur eine der drei Metall–Kohlenstoff-Bindungen der Trialkyle des Aluminiums zu sprengen:



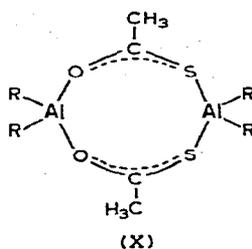
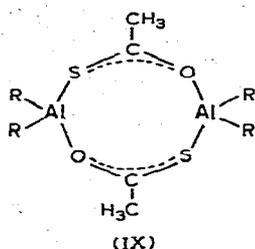
Die Primärprodukte können aber nur in geringer Menge nachgewiesen werden, da in Sekundärreaktionen (entsprechend Gleichung 2) eine Weiteralkylierung der Dialkylaluminiumderivate stattfindet^{95,96}. Auch nach dem Prinzip der umgekehrten Reaktionsführung sind die gewünschten Einschleibungsverbindungen nicht zu erhalten. Geht man von den Ätheraddukten aus, so wird erst bei solchen Temperaturen merklich COS bzw. CS₂ aufgenommen, bei denen die gesuchten Verbindungen nahezu völlig zerstört werden. Ga- und In-trialkyle reagieren, wie mit CO₂, erst bei Temperaturen in der Nähe ihrer Siedepunkte. Da auch hier die Stabilitätsgrenze der Thio- und Dithiocarboxylate überschritten wird, kann die Reindarstellung durch Einschleibung von COS oder CS₂ nicht gelingen^{95,97}. In allen Fällen kann man aber an Hand charakteristischer IR-Absorptionen in den Reaktionsrückständen die Existenz zumindest geringer Mengen der gesuchten Verbindungen nachweisen.

Mono- oder disubstituierte Metallalkyle vom Typ R₂MHal oder RMHal₂ reagieren nicht mit COS oder CS₂. Eine Ausnahme bilden die einfachen Alkanolate, bei denen bisher erst die Reaktion von (CH₃)₂TiOCH₃ mit CS₂ beschrieben worden ist. Die Einschleibung erfolgt aber (wie mit SO₂) in die Ti–O-Bindung, sodass (CH₃)₂TiSSOCH₃, eine nicht assoziierte Verbindung, entsteht⁷⁴. Analog scheint der Reaktionsablauf mit (CH₃)₂InOCH₃ und R₂GaOCH₃ zu sein⁵³.

Zu analysenreinen Dialkylthio- und -dithioderivaten führt die Reaktion der Trialkyle mit den entsprechenden Thiocarbonsäuren, z.B.:



Thioessigsäure liefert sublimierbare Festkörper, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Nur die Derivate des Aluminiums besitzen nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol das zweifache Formelgewicht. Nach den Schwingungsspektren muss der Thioacetatgruppe Brückenfunktion zukommen:



Von den beiden zu diskutierende Achtringgerüsten IX und X erlauben es $^1\text{H-NMR}$ Messungen die unsymmetrischere Anordnung X auszuschliessen⁹⁵. Auch die Schwingungsspektren sprechen für ein (sehr wahrscheinlich gewelltes) Achtringsystem hoher Symmetrie.

Die Dialkylthioacetate der Elemente Gallium und Indium sind in Lösung nur monomer. Auch hier ist die CH_3COS -Gruppe zweizähniger Ligand, doch übt sie keine Brückenfunktionen aus. Die Moleküle besitzen planare MOSC-Vierringgerüste, dem Zentralatom kann die Koordinationszahl vier zugesprochen werden^{95, 98}. Zumindest im Falle des Diäthylindiumthioacetats bleibt die Koordinationszahl im festen Zustand nicht erhalten (Fig. 3).

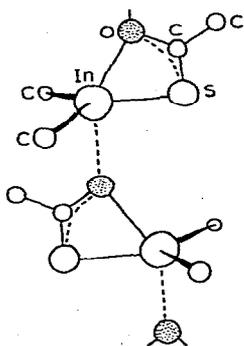


Fig. 3. Struktur des Diäthylindiumthioacetats, nach Hausen⁹⁹.

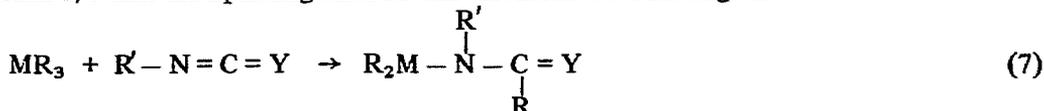
Die röntgenographische Untersuchung ergibt eine orthorhombische Elementarzelle mit vier Formeleinheiten⁹⁹. Das Indium bildet mit der Thioacetatgruppe einen ebenen Vierling, doch hat das Zentralatom eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung, wobei dem Sauerstoffatome der CH_3COS -Gruppe die Koordinationszahl drei, dem In-Atom die Koordinationszahl fünf zugesprochen werden muss. Eine derartige Anordnung um das In-Atom ist röntgenographisch auch im festen $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ nachgewiesen worden¹³.

Bei den Dialkyldithioacetaten sind vergleichbare Verhältnisse zu beobachten: die Derivate des Galliums und Indiums stellen monomere, im Vakuum destillierbare (gefärbte) Flüssigkeiten dar, das Aluminiumhomologe ist in benzolischer Lösung assoziiert, doch konnten wegen der thermischen Empfindlichkeit keine genauen Messungen durchgeführt werden⁹⁷. Ein dimeres Achtringmolekül ist aber nicht unwahrscheinlich.

Dass bei diesen beiden Verbindungstypen nur beim Aluminium Assoziat auftreten, ist möglicherweise mit der Grösse des Zentralatoms zu begründen. Spannungsfreie Vier-ringe, wie sie beim Diäthylindiumthioacetat bewiesen werden konnten, sind hier nicht möglich. Das System weicht diesem "Zwang" unter Dimerisierung aus. Die Koordinationszahl des Zentralatoms bleibt erhalten, die Carbonsäuregruppierung fungiert aber als Brücke zwischen zwei Aluminiumatomen.

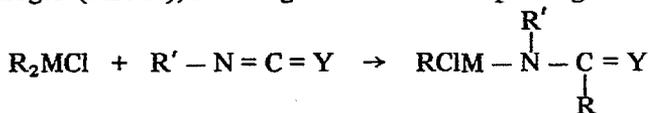
E. Carbonsäure- und Thiocarbonsäureamide

Isocyanate und Isothiocyanate eignen sich auf Grund ihrer zwei Elektronendonator-gruppierungen $>N=C$ und $>C=O$ bzw. $>C=S$ besonders gut für Einschlebungreaktionen. Im folgenden werden sie wegen ihrer ähnlichen Reaktionsweise gemeinsam als $R-N=C=Y$ (mit $Y=O, S$) bezeichnet. Bei der Umsetzung mit Trialkylen im Molverhältnis 1/1 tritt die Spaltung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung ein:

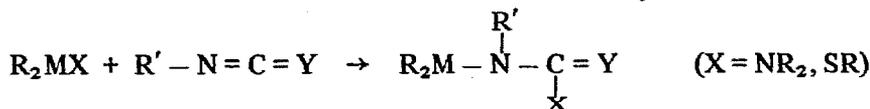


Dabei haben sich die Phenylderivate C_6H_5NCY als erheblich reaktionsfähiger als die einfachen aliphatischen Verbindungen erwiesen. Während letztere nur die Spaltung einer $M-C$ -Bindung erlauben, können die erstgenannten Carbonsäureamide auch im Verhältnis 1/2 reagieren. Nach Gleichung 7 wurden zuerst Aluminiumtrialkyle mit Phenylisocyanaten umgesetzt, wobei das Interesse aber dem Hydrolyseprodukt des Reaktionsrückstandes galt^{84, 101}.

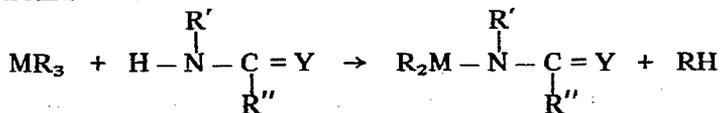
Im Gegensatz zu CO_2 oder CS_2 reagieren die Carbonsäureamide $RNCY$ auch mit monosubstituierten Metallalkylen (R_2MX). Handelt es sich bei dem Substituenten X um ein Halogen (z.B. Cl), so erfolgt wiederum die Spaltung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung¹⁰²:



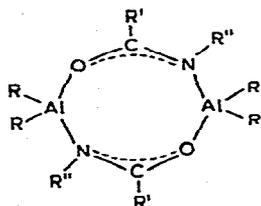
Ist X dagegen eine Dialkylamino- oder Alkylmercaptogruppe, so findet die Einschlebung nicht in eine der $M-C$ - sondern in die Metall- X -Bindung statt¹⁰³:



Zu den bisher besprochenen Carbonsäureamidoderivaten kann man auch gelangen, wenn man die Metalltrialkyle mit der entsprechenden Menge an freien Carbonsäureamiden zur Reaktion bringt. Die gesuchten Dialkylmetallverbindungen entstehen unter Abspaltung von Alkan¹⁰⁴:



Alle angeführten Reaktionen sind prinzipiell bei den (Tri)alkylen des Aluminiums, Galliums und Indiums (bzw. deren Derivaten) denkbar, doch sind fast ausschliesslich nur Umsetzungen mit Al-Alkylen bekannt. Hier lassen Molekulargewichtsbestimmungen, ^1H -NMR- und IR- spektroskopische Untersuchungen den Schluss zu, dass hochsymmetrische Achtringmoleküle vorliegen, etwa:



Diese Annahme konnte durch die Kristallstrukturanalyse an (Phenylbenzoylamino)-dimethylaluminium, $[(\text{CH}_3)_2\text{AlN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5}]_2$, bestätigt werden¹⁰⁵. Das Grundgerüst dieser Verbindung stellt einen gewellten Achtring dar, bei dem die beiden dem Aluminiumatom benachbarten Ringheteroatome O und N paarweise oberhalb und unterhalb der Al_2C_2 -Ebene angeordnet sind.

F. Verbindungen mit phosphor- und arsenhaltigen Brückengruppen

Metallorganische Achtringverbindungen mit phosphor- oder arsenhaltigen Brückengruppierungen konnten bislang nicht durch Einschleibungsreaktionen synthetisiert werden. Es lag aber nahe, die bei der Gewinnung von (z.B.) Carbonsäurederivaten erfolgreich verlaufene Umsetzung mit H-aciden Verbindungen (nach Gleichung 3) auf Säuren des Phosphors bzw. Arsens auszudehnen:



Durch langsame Zugabe von $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ zu verdünntem Galliumtrimethyl wurde von Coates und Mitarbeitern Dimethylgalliumdimethylphosphinat als erstes Glied in dieser Reihe dargestellt⁷⁵. Analog dazu ist ohne Komplikationen das Aluminium- und Indiumhomologe zu synthetisieren und ohne wesentliche Änderung der Versuchsbedingungen können auch die Derivate der Dimethylarsinsäure $[(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}]$ gewonnen werden^{75, 107-109}. Seit kurzem sind (wiederum nach derselben Methode) weitere in diese Verbindungsklasse gehörende Substanzen zugänglich. Dazu gehören die Derivate der Difluoro-^{110, 111} bzw. Dichlorophosphorsäure^{108, 111} (F_2POOH bzw. Cl_2POOH) und der Unterphosphorigen Säure (H_2POOH)¹¹¹. Abgesehen von Dimethylaluminiumdimethylarsinat^{107, 109} können die Dialkylmetallderivate der genannten Säuren unzersetzt destilliert oder sublimiert werden. Sie lösen sich z.T. sehr gut in organischen Lösungsmitteln und besitzen nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol das zweifache Formelgewicht.

Die geringste Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln von allen untersuchten Verbindungen besitzt $(\text{CH}_3)_2\text{AlOOAs}(\text{CH}_3)_2$. Es ist aus dem Ätherat von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ und der

berechneten Menge an $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$ zu erhalten^{107,109}. Das farblose, feste Reaktionsprodukt ist auch im Hochvakuum nicht ohne Zersetzung zu sublimieren. Die geringe Löslichkeit erlaubt weder die Ermittlung des Molekulargewichts auf gängige Weise, noch die Aufnahme von z.B. ^1H -NMR-Spektren. Es ist auf Grund der Eigenschaften durchaus denkbar, dass eine polymere Verbindung vorliegt, bei der dem Zentralatom Al eine Koordinationszahl grösser als vier zukommt. Von allen ubrigen Dialkylmetallderivaten sind ^1H , ^{31}P , ^{19}F -NMR-, sowie IR- und Ramanspektren registriert worden¹⁰⁸⁻¹¹¹. Diese Daten Zeigen zweifelsfrei, dass die X_2POO -Gruppen (mit $\text{X} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) bzw. die $(\text{CH}_3)_2\text{AsOO}$ -Gruppierungen Brückenfunktionen ausüben. Die Schwingungsspektren der festen oder gelösten Phosphorsäureverbindungen lassen sich bei Annahme hochsymmetrischer Achtringanordnungen zuordnen. Neben der (unwahrscheinlichen) planaren Form sind zwei gewellte Strukturmodelle der Symmetrie C_{2h} denkbar (Fig. 4).

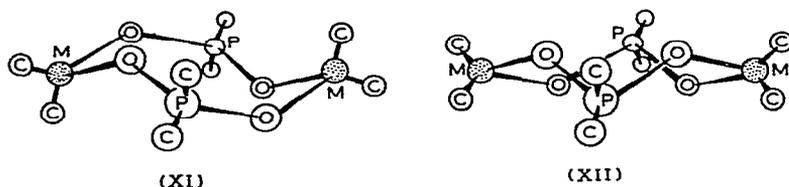


Fig. 4. Gewellte Achtringstrukturen der Symmetrie C_{2h} .

Die Röntgenstrukturanalyse an $[(\text{CH}_3)_2\text{GaOOP}(\text{CH}_3)_2]_2$ ¹¹² spricht für die Achtringanordnung XI. Die IR- und Ramanspektroskopischen Untersuchungen deuten ausserdem beim Übergang vom festen über den geschmolzenen zum gelösten Zustand auf einen Konfigurationswechsel des Ringes hin^{108,109}. (Evtl. Umwandlung von XI in XII, wobei möglicherweise ein alternierend gewellter Ring der Symmetrie D_2 als "Zwischenstufe" existiert.) In Tabelle 1 sind einige der wichtigen und charakteristischen PO_2 -Valenzschwingungen einander gegenübergestellt. Die Abhängigkeit der Frequenzlage von der Art der Phosphorliganden X und der Art des Zentralatoms steht in Einklang mit den Erwartungen.

TABELLE 1

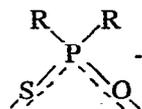
Wichtige schwingungsspektroskopische Daten

$[(\text{CH}_3)_2\text{GaOOPX}_2]_2$	$\text{X} = \text{CH}_3$	$\text{X} = \text{H}$	$\text{X} = \text{Cl}$	$\text{X} = \text{F}$	
	1170	1188	1270	1290	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2\text{-Gegent.})$
	1090	1086	1124	1188	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2\text{-Gleicht.})$
$[(\text{CH}_3)_2\text{MOOP}(\text{CH}_3)_2]_2$	$\text{M} = \text{Al}$	$\text{M} = \text{Ga}$	$\text{M} = \text{In}$		
	1192	1170	1150		$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2\text{-Gegent.})$
	1117	1090	1077		$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2\text{-Gleicht.})$

Man kennt auch eine Reihe rein anorganischer Derivate der Dichloro- und Difluorophosphorsäure. Neben polymeren Verbindungen¹¹³⁻¹¹⁵ sind auch dimere Moleküle isoliert worden¹¹⁶, die auf Grund schwingungsspektroskopischer und in einem Falle auch röntgenographischer Untersuchungen gewellte Achtringgerüste hoher Symmetrie aufzuweisen haben¹¹⁷.

Das Ringgerüst der Dialkylgalliumarsinate bzw. des Dimethylindiumhomologen scheint nach Aussage der Schwingungsspektren von niederer Symmetrie (z.B. C_{2v}) zu sein. Da aber wegen der relativ geringen Löslichkeit in brauchbaren organischen Lösungsmitteln und der hohen Schmelzpunkte kein ausreichendes spektroskopisches Datenmaterial gesammelt werden konnte, bleibt die Frage nach der Struktur dieser Achtringmoleküle noch offen¹⁰⁹.

Neben den bisher besprochenen Verbindungen, die alle symmetrische Brückenelemente (z.B. $-O-P-O-$) aufweisen, gibt es eine Anzahl von Produkten mit unsymmetrischen (phosphorhaltigen) Brückenliganden. Hierzu zählen u.a. die Derivate von Dialkylthiophosphinsäuren. Sie können nach der üblichen Methode aus den Trialkylen und $HOSPR_2$ gewonnen werden^{75, 111}. Mit Hilfe der 1H - und ^{31}P -NMR-Daten, sowie an Hand der charakteristischen Schwingungen im IR- und Ramanspektrum ist die Brückenfunktion der



-Gruppierung nachweisbar¹¹¹. Die an das Metallatom gebundenen Alkylgruppen befinden sich, wie bei den Thiocarbonsäurederivaten, in chemisch äquivalenter Umgebung, das dimere Molekül kann wiederum ein Achtringgerüst hoher Symmetrie besitzen (Vergleiche Modell IX).

Ersetzt man im Dimethylphosphination die Sauerstoffatome durch Schwefel, so gelangt man zu einem Liganden, der wiederum als zweizählige Brücke auftreten könnte. Man erhält durch Umsetzung der Trialkyle des Al, Ga und In mit Dimethyldithiophosphinsäure aber nur monomere Dialkyldithiophosphinate^{75, 118}. Diese Verbindungen besitzen (sicherlich planare) Vierringgerüste, das Tl-homologe ist ionisch gebaut. Die hohen Schmelzpunkte lassen den Schluss zu, dass in den Feststoffen lockere Assoziationen, etwa wie im $(C_2H_5)_2InOOCCH_3$ ⁹⁹, vorhanden sind.

Es sei der Vollständigkeit halber noch erwähnt, dass auch Phosphorsäureamide mit den Trialkylen des Al, Ga und In unter Abspaltung von Alkan reagieren¹¹¹. Die Brückengruppierung in den dimeren Achtringmolekülen ist hierbei $-O-PX_2$, ein ebenfalls unsymmetrischer Ringbaustein.

G. Sulfoximide

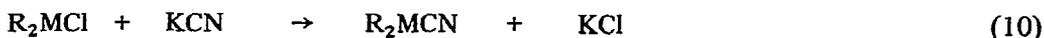
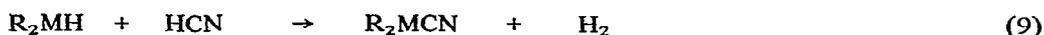
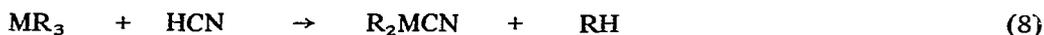
Dimethylsulfoximin, $(CH_3)_2SONH$, kann als Isosteres der Dimethylphosphinsäure, $(CH_3)_2POOH$, angesehen werden. Es ist daher nicht verwunderlich, dass bei der Umsetzung dieser H-aciden Verbindung mit den Trialkylen des Aluminiums, Galliums und Indiums (nach der üblichen Methode) wieder Dialkylmetallderivate mit achtgliedrigen Grundgerüsten gebildet werden. Diese Ringe enthalten zwei unsymmetrische $-N^{\ominus}S(CH_3)_2$ -Brücken,

doch darf entsprechend den Beobachtungen bei den Thiocarboxylaten und Thiophosphinaten eine hochsymmetrische Ringanordnung angenommen werden¹⁰⁷. Die Sulfoximide des Aluminiums und Galliums sind sublimierbare Festkörper, die in Benzol nur mässig löslich sind. Das Indiumhomologe ist ohne Zersetzungserscheinungen nicht mehr sublimierbar und nur schwerlöslich.

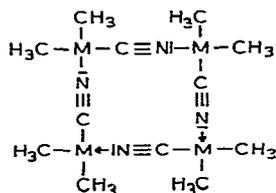
IV. VERBINDUNGEN MIT ZWEIGLIEDRIGEN BRÜCKENGRUPPEN

A. Cyanide

Wie in der Einleitung erwähnt, ist mit zweigliedrigen Brückengruppierungen nur mit der angegebenen Einschränkung zu Achtringsystemen zu gelangen. Liganden wie $-C \equiv C-$, $-C \equiv O|$ oder $-C \equiv N|$ könnten zur Bildung derartiger Assoziate Anlass geben. Metallorganische Acetylen¹¹⁹ und Blausäurederivate der schweren Elemente der III. Hauptgruppe sind bekannt, aber nur die Verbindungen mit CN-Liganden gehören zu den diskutierten Ringmolekülen. Acetylide, wie z.B. $R_2Al - C \equiv C - R'$ sind dimer und nur ein C-Atom der Acetylen-Gruppe stellt das Brückenatom dar¹¹⁹. Für die Darstellung der Dialkylcyanide des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums sind mehrere Möglichkeiten bekannt:



Für die Herstellung der Aluminiumderivate (die in der Chemie der Steroide eine interessante Anwendung gefunden haben¹²²) eignen sich alle drei Reaktionswege¹²⁰⁻¹²². Das Gallium-, Indium- und Thalliumhomologe wurde vornehmlich durch Umsetzung des Trialkyls mit der stöchiometrischen Menge an HCN gewonnen¹²⁰ (Gleichung 8). Die genauer untersuchten Dimethylverbindungen stellen sublimierbare Feststoffe dar, die nach Molekulargewichtsbestimmungen in Lösung tetramer vorliegen und denen folgende Ringstruktur zukommt:



Das Thalliumderivat ist wieder weitgehend ionisch gebaut $[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+\text{CN}^-]$ und in Wasser nur wenig löslich¹²⁰.

V. ZUSAMMENFASSUNG MIT ÜBERSICHTSTABELLE

Die weitaus meisten metallorganischen Achtring-Verbindungen der Elemente Alumi-

(Fortsetzung siehe S.283):

TABELLE 2

Verbindung	Fp (°C)	Kp [Subl.] (°C/mmHg)	Zahl d. Ringsl.	Literaturangaben über	
				Darst.	IR, Raman NMR Rö. [El.-beug.]
<i>Verbindungen mit eingleidrigen Brücken</i>					
$[(CH_3)_2AlF]_4$		98-100/80	8	26, 29	27 [28]
$[(C_2H_5)_2AlF]_4$		105-106/2-3	8	26, 29	27, 30
$[(CH_3)_2GaF]_3$		75/20	6	32	32
$[(CH_3)_2GaF]_4$			8	34	
	27,5 Umwandlung in Trimeres				
$[(CH_3)_2GaOH]_3$ oder 4	87-88		6+8	35	37 36, 38
$[(C_2H_5)_2GaOH]_4$			8	31	
$[(CH_3)_2AlOCH_3]_3$	31	47/10 ⁻³	6	47, 53	53 [54]
$[(CH_3)_2AlN_3]_3$	65	59-60/1	6	57, 59, 60	57
$[(CH_3)_2AlN_3]_4$	Im Gleichgewicht mit Trimerem		8?	57	
$[(C_2H_5)_2GaN_3]_3$	140-142 Zers.	86/0.1	6	57	57
$[(C_2H_5)_2InN_3]_2$			4	57	57
<i>Verbindungen mit dreigliedrigen Brücken</i>					
$[(CH_3)_2AlOOSC_6H_5]_2$	61-62	[120-130/10 ⁻²]	8	75	
$[C_2AlOOSCH_3]_2$	87-90 Zers. 95		8	70	70, 71
$[Br_2AlOOSC_2H_5]_2$	40 ^o Zers. 70		8	70, 71	70, 71
$[(CH_3)_2GaOOSCH_3]_2$	40-42	58/10 ⁻³	8	70	70
$[(CH_3)_2GaOOSC_6H_5]_2$	56-57	[120/10 ⁻²]	8	75	
$[(C_2H_5)_2GaOOSC_2H_5]_2$		111-112/3	8	76	76
$[(C_2H_5)(Cl)GaOOSC_2H_5]_2$		122-123/10 ⁻³	8	76	76
$[(C_2H_5)_2GaOOSC_2H_5]_2$	40/1 Zers. 100		8	71, 76	71

$[(CH_3)_2InOOSCH_3]_2^b$	178 Zers.	$[145/10^{-4}]$	8?	70, 73	70, 73
$[(CH_3)_2InOOSCH_3]_2^b$	140 Zers.	$[80-90/10^{-3}]$	8?	73, 53	53
$[(CH_3)_2TiOOSCH_3]_2^b$			8	74	74
$[(CH_3)_2TiOOSCH_3]_2^b$			8?	74	74
$[(CH_3)_2AlOOS(O)CH_3]_2$ oder 3	65-66	$[75/10^{-4}]$	8+12	75, 81	81
$[(C_2H_5)_2AlOOS(O)CH_3]_2$		etwa $130/10^{-4}$	8	81	81
$[(CH_3)_2GaOOS(O)CH_3]_3$	79-80	$[70/10^{-4}]$	12	75, 81	81
$[(C_2H_5)_2GaOOS(O)CH_3]_3$	70	$95/10^{-4}$	12	81	81
$[(C_2H_5)_2GaOOS(O)C_2H_5]_2$	55	$100/10^{-4}$	8	81	81
$[(CH_3)_2InO_3SCH_3]_{0,6}$ (in H_2O)	304 Zers.	$[200/10^{-4}]$		81, 82	81, 82
$[(C_2H_5)_2InO_3SCH_3]_{0,5}$ (in H_2O)	159 Zers.	$[145/10^{-4}]$		81, 82	81, 82
$[(C_2H_5)_2InOOS(O)C_2H_5]_2$?	110 Zers.	$163/10^{-4}$	8?	81, 82	81
$[(CH_3)_2TiO_3SCH_3]_{0,5}$ (in H_2O)	280 Zers.	$220/10^{-4}$		81	81
$[(CH_3)_2AlOCCCH_3]_3^c$	97-98	$[80/10^{-3}]$	12	85, 87	85
$[(CH_3)(Cl)AlOCCCH_3]_3^c$		$75-79/10^{-3}$	12	87	87
$[(CH_3)(Br)AlOCCCH_3]_3^c$		$110-113/10^{-3}$	12	85, 87	85, 87
$[Cl_2AlOCCCH_3]_2$?		Zers. 100	8?	85	85
$[(C_2H_5)_2AlOCCCH_3]_3$?	etwa 30	$50-75/10^{-4}$	12?	94	
$[(C_2H_5)_2AlOCC_2H_5]_3$		$122-125/10^{-4}$	12	69, 85	71, 85
$[(C_2H_5)_2AlOCC_2H_5]_2$		$78-82/10^{-4}$	8	69, 85	85
$[C_2H_5(Cl)AlOCC_2H_5]_2$		$90-94/10^{-4}$	8	85, 87	85, 87
$[(CH_3)_2GaOCH]_2^c$	97-98	$[50-52/10^{-4}]$	8	75, 86	86
$[(CH_3)_2GaOCCCH_3]_2^c$	162-163	$[75-80/10^{-3}]$	8	75, 85	85, 86
$[(C_2H_5)_2GaOCH]_2^c$	47	$114/10^{-4}$	8	86	86
$[(C_2H_5)_2GaOCC_2H_5]_2$	77-78	$[65/10^{-4}]$	8	85	71, 85
$[C_2H_5(Cl)GaOCCCH_3]_2^c$		$126/10^{-3}$	8	87	87

(Fortsetzung nächste Seite)

Verbindung	Fp (°C)	Kp [Subl.] (°C/mmHg)	Zahl d. Ringgl.	Literaturangaben über		
				Darst.	IR, Raman NMR	Rö [El.-beug.]
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{Ga}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_2]_2$	68–70	$125/10^{-3}$	8	85, 87	85, 87	
$[(\text{CH}_3)_2\text{InOOCH}]_2^c$	184–185 Zers.	$[125-130/10^{-4}]$	8?	86	86	
$[(\text{CH}_3)_2\text{InOOCCH}_3]_2?$	220 Zers.	$[120-125/10^{-1}]$	4	24, 88	88	100
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InOOCCH}_3]_2?$	172–174 Zers.	$[110-115/10^{-3}]$	4	90	90	90
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InOOC}_2\text{H}_5]_2$	165 Zers.	$[100-105/10^{-4}]$	4 oder 8	85	71, 85	
$[(\text{CH}_3)_2\text{TiOOCCH}_3]?$	etwa 270		8?	89	89	
$[(\text{CH}_3)_2\text{Ti}(\text{OOCCH}_3)_2]?$	102–103 Zers.			89	89	
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlOOCCH}_3]_2$	93–94 Zers.	$[60/10^{-3}]$	8	95	95	
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOOCCH}_3]_2$	70 Zers.	$[40/10^{-3}]$	8	71, 95	71	
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaOOCCH}_3]_1$	112–113 Zers.	$[50/10^{-3}]$	4	95, 100	95, 100	100
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaOOCCH}_3]_1$	125 Zers.	$[55/10^{-3}]$	4	95	95	100
$[(\text{CH}_3)_2\text{InOOCCH}_3]_1$	130–140 Zers.	$[80/10^{-4}]$	4	100	100	100
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InOOCCH}_3]_1$	125 Zers.	$[80/10^{-3}]$	4	95, 99	95	99
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InOSCC}_6\text{H}_5]_1$			4	98		
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlSSCCH}_3]_2?$			8?	97	97	
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaSSCCH}_3]_1$		$52-54/5$	4	97	97	
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaSSCCH}_3]_1$		$53-54/1$	4	97	97	
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InSSCCH}_3]_1$	36–39	$76-77/10^{-1}$	4	97	97	
$[(\text{CH}_3)_2\text{InSSCN}(\text{CH}_3)_2]_1$	120–125		4?	123		
$[(\text{CH}_3)_2\text{TiSSCCH}_3]_1$			4	53, 74	53	
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlN}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)]?$			8?	104		
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlN}(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)]_2$	122–123 Zers.		8	104	104	
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)]_2$	144–148 Zers.		8	104	104	
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$	154–156 Zers.		8	104	102, 104	105

$[(C_2H_5)_2AlN(C_6H_5)_2C=O(C_2H_5)]_2$	100-135	8	102	102
$[C_2H_5(Cl)AlN(C_6H_5)_2C=O(C_2H_5)]_2$	102 Zers.	8	102	102
$[ClAlN(C_6H_5)_2C=OC_2H_5]_2$	98 Zers.	8	102	102
$[(CH_3)_2AlN(C_6H_5)_2C=S(CH_3)]_2$	Zers. 0	8?	104	
$[(C_2H_5)_2AlN(C_6H_5)_2C=S(C_2H_5)]_2$	117	8	102	102
$[C_2H_5(Cl)AlN(C_6H_5)_2C=S(C_2H_5)]_2$	126 Zers.	8	102	
$[(C_2H_5)_2AlN(CH_3)_2C=O(SC_2H_5)]_1$ oder 2		4,8?	103	
$[(C_2H_5)_2AlN(C_6H_5)_2C=O(SC_2H_5)]_2$	95-100 Zers.	8	103	
$[(C_2H_5)_2AlN(CH_3)_2C=O(N(CH_3)_2)]_2$		8?	103	
$[(C_2H_5)_2AlN(C_6H_5)_2C=O(N(CH_3)_2)]_1$ oder 2		8?	103	
$[(C_2H_5)_2GaN(CH_3)_2C=O(CH_3)]_2$		8	87	87
$[(C_2H_5)_2InN(C_6H_5)_2C=O(C_2H_5)]_2$		8?	106	
$[(CH_3)_2AlOOP(CH_3)_2]_2$	43-44	8	75, 109	109
$[(CH_3)_2AlOOP(C_6H_5)_2]_2$	153-156	8	75	
$[(CH_3)_2GaOOP(CH_3)_2]_2$	54	8	75, 109	109
$[(CH_3)_2GaOOP(C_6H_5)_2]_2$	164	8	75	
$[(C_2H_5)_2GaOOP(CH_3)_2]_2$	45-46	8	108	108
$[(CH_3)_2InOOP(CH_3)_2]_2$	74-75	8	75, 109	109
$[(CH_3)_2AlOOPPh_2]_3$		12	111	111
$[(CH_3)_2GaOOPPh_2]_2$		8	111	111
$[(CH_3)_2InOOPPh_2]_2$	118 Zers.	8	111	111
$[(CH_3)_2AlOOPCl_2]_2 \cdot 3$		8+12	111	111
$[(CH_3)_2GaOOPCl_2]_2$		8	111	111
$[(C_2H_5)_2GaOOPCl_2]_2$		8	108	108
$[(CH_3)_2InOOPCl_2]_2$	100 Zers.	8	111	111
$[(CH_3)_2AlOOPF_2]_3$		12	111	111
$[(CH_3)_2GaOOPF_2]_2$		8	110, 111	110, 111

(Fortsetzung nächste Seite)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Verbindung	Fp (°C)	Kp (Subl.) (°C/mmHg)	Zahl d. Ringe	Literaturangaben über	
				Durst.	IR, Raman NMR [El.-beug.]
$[(CH_3)_2InOOPF_2]_2$	46	$[40/10^{-3}]$	8	111	111
$[(CH_3)_2TiOOPF_2]_2$	~240	$[~100/10^{-4}]$	8?	111	111
$[(CH_3)_2AlOSP(C_6H_5)_2]_2$	227-228	$[170/10^{-2}]$	8	75	75
$[(CH_3)_2GaOSP(C_6H_5)_2]_2$	203-204	$[170/10^{-2}]$	8	75	75
$[(CH_3)_2GaOSP(CH_3)_2]_2$	59-61	$[~100/10^{-4}]$	8	111	111
$[(CH_3)_2InOSP(CH_3)_2]_1$ oder 2	125-127	$[55/10^{-4}]$	8?	111	111
$[(CH_3)_2AlSSP(CH_3)_2]_1$	103-104	$[40-45/10^{-2}]$	4	75	75, 111
$[(CH_3)_2GaSSP(CH_3)_2]_1$	153-154	$[~60/10^{-4}]$	4	75	111
$[(CH_3)_2InSSP(CH_3)_2]_1$	184-185	$[110-120/10^{-2}]$	4	75	111
$[(CH_3)_2AlOOAs(CH_3)_2]_2$	Zers. 160		8?	107, 109	107, 109
$[(CH_3)_2GaOOAs(CH_3)_2]_2$	144-145	$[90/10^{-3}]$	8	75, 109	109
$[(C_2H_5)_2GaOOAs(CH_3)_2]_2$	110	$[80/10^{-3}]$	8	109	109
$[(CH_3)_2InOOAs(CH_3)_2]_2$	168	$[100/10^{-3}]$	8	107, 109	107, 109
$[(CH_3)_2AlONS(CH_3)_2]_2$	184-185	$[160/10^{-2}]$	8	107	107
$[(CH_3)_2GaONS(CH_3)_2]_2$	151-152	$[100/10^{-2}]$	8	107	107
$[(CH_3)_2InONS(CH_3)_2]_2$	219 Zers.		8?	107	107
<i>Verbindungen mit dreigliedrigen Brücken</i>					
$[(CH_3)_2AlCN]_4$	89	$[100/10^{-2}]$	"8"	120	125
$[(C_2H_5)_2AlCN]_4$		150/0.07	7 bis 8	121, 122	
$[(t-C_4H_9)_2AlCN]_2$		250/0.04		121, 122	
$[(CH_3)_2GaCN]_4$	79	$[90/10^{-2}]$	"8"	120	125
$[(CH_3)_2InCN]_4$	147	$[120-140/0.05]$	"8"	120	125
$[(CH_3)_2TiCN]_4$	275 Zers.			120	

nium, Gallium, Indium und Thallium besitzen ein Grundgerüst mit zwei dreigliedrigen Brückengruppierungen: $M(-XYZ-)_2M$. Die Tendenz zur Ausbildung von Achtringen nimmt allerdings vom Aluminium zum Thallium hin ab. Dabei scheint einmal die Grösse des Zentralatoms, zum anderen die Zusammensetzung der Brückengruppe von massgeblicher Bedeutung zu sein. Während beim Thallium nur wenige Achtringmoleküle eindeutig zu beweisen waren (der grösste Teil der Dialkylthalliumverbindungen ist ionisch gebaut), weisen beim Aluminium nahezu alle beschriebenen Produkte acht- oder gar höhergliedrige Ringgerüste auf. Gallium und Indium nehmen Zwischenstellungen ein. Hier sind neben Achtringmolekülen (z.B. Sulfinat, Carboxylat, Phosphorsäurederivate) auch Verbindungen bekannt, die im Gegensatz zum Aluminium nur viergliedrige Ringgerüste besitzen (Thioacetate, Dithioacetate). Für zahlreiche dimere Achtringverbindungen deuten die Schwingungsspektren auf ein hochsymmetrisches Bauprinzip hin, was durch röntgenographische Strukturuntersuchungen an einigen Beispielen bewiesen werden konnte. Im Vergleich hierzu sind nur wenige tetramere Verbindungen mit achtgliedrigen Ringgerüsten bekannt. (Ein- oder zweigliedrige Brücken.) Neben röntgenographischen Untersuchungen und Elektronenbeugungsmessungen leisteten wiederum die Schwingungsspektren einen wesentlichen Beitrag bei den Strukturbestimmungen.

Die in den Kapiteln II–IV behandelten Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Neben Achtringverbindungen sind Produkte aufgeführt, die zwar kein achtgliedriges Grundgerüst aufweisen, aber nahe Verwandtschaften erkennen lassen. Zur Unterscheidung ist in einer Rubrik die Zahl der Ringglieder angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind neben wichtigen physikalischen Daten die Literaturangaben zur Darstellung, zu spektroskopischen Untersuchungen (IR, Raman, NMR) und Röntgen- bzw. Elektronenbeugungsuntersuchungen getrennt angegeben.

DANK

Der Verfasser ist den Herren G. Mann, H. Olapinski, B. Schaible und H.-U. Schwering für ihre begeisterte Mitarbeit an den im eigenen Arbeitskreis durchgeführten Untersuchungen zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke danke ich herzlich für seine Diskussionsbeiträge. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- 1 H. Kurosawa und R. Okawara, *Organometallic Chem. Rev. A*, 6 (1970) 65.
- 2 A.W. Laubengayer und W.F. Gilliam, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 477.
- 3 K.F.W. Kohlrausch und J. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, B52 (1942) 185.
- 4 E.G. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 629 (1960) 104; *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 616.
- 5 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 213.
- 6 N. Muller und D.E. Fritchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 248; M.P. Groenewege, J. Smidt und H. deVries, *ibid.*, 82 (1960) 4425.

- 7 P.H. Lewis und R.E. Rundle, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 986 und R.G. Vranka und E.L. Amma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3121.
- 8 J. Tanaka und S.R. Smith, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 265 und D.B. Chambers, G.E. Coates, F. Glockling und M. Weston, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 1712.
- 9 A. Almenningen, S. Halvorsen und A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, 25 (1971) 1937.
- 10 G.E. Coates und A.J. Downs, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3353, s. dort weitere Lit.
- 11 J.R. Hall, L.A. Woodward und E.A.V. Ebsworth, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1249.
- 12 N. Muller und A.L. Otermat, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 296; *ibid.*, 2 (1963) 1075.
- 13 E.L. Amma und R.E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4141.
- 14 W. Strohmeier, K. Hümpfner, K. Miltenberger und F. Seifert, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 537.
- 15 G.M. Sheldrick und W.S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 28.
- 16 S.K. Byram, J.K. Fawcett, S.C. Nyburg und R.J. O'Brien, *Chem. Commun.*, (1970) 16.
- 17 M.J.S. Dewar und D.B. Patterson, *Chem. Commun.*, (1970) 544; J.C. Huffman und W.E. Streib, *ibid.*, (1971) 911.
- 18 I. Haiduc, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London, 1970, Bd. 2, 1081ff.
- 19 L.I. Zakharkin und L.A. Savina, *Izv. Akad. SSSR*, (1959) 444, *Engl. transl.*, 420; *ibid.*, (1960) 1039, *Engl. transl.*, 970; *Chem. Abstr.*, 53 (1959) 21626; 54 (1960) 24346.
- 20 M. Wieber und M. Schmidt, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1019.
- 21 H.J. Backer und F.J. Stienstra, *Rec. Trav. Chim.*, 52 (1933) 1033; 54 (1935) 607.
- 22 *Brit. Patent* 748228, *Chem. Abstr.*, 51 (1957) 8128.
- 23 H.C. Clark, *Transactions New York Acad. Sci.*, 29 (1966) 47.
- 24 H.C. Clark und A.L. Pickard, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 427.
- 25 G. Bähr und P. Burba in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13/4 s.367ff, G. Thieme Verlag Stuttgart 1970.
- 26 H. Schmidbaur und H.F. Klein, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 750, *Intern. Edit.*, 5 (1966) 726.
- 27 J. Weidlein und V. Krieg, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 9.
- 28 G. Gunderson, T. Haugen und A. Haaland, *Chem. Commun.*, (1972) 708; *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 29 K. Ziegler und R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.*, 608 (1957) 1, siehe dort weitere Lit.
- 30 A.W. Laubengayer und G.F. Lengnick, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 503.
- 31 J.J. Eisch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3830.
- 32 H. Schmidbaur, J. Weidlein, H.F. Klein und K. Eiglmeier, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2268.
- 33 V. Krieg und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 281.
- 34 H. Schmidbaur und H.F. Klein, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2278.
- 35 M.E. Kenney und A.W. Laubengayer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4839.
- 36 G.S. Smith und J.L. Hoard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3907.
- 37 R.S. Tobias, M.J. Sprague und G.E. Glass, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1714.
- 38 G.E. Glass, J.H. Konaert, M.G. Miles, D. Britton und R.S. Tobias, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1131.
- 39 L.M. Dennis, R.W. Work, E.G. Rochow und E.M. Chamot, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1047.
- 40 J.P. Oliver und L.G. Stevens, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19 (1961) 378.
- 41 F. Runge, W. Zimmermann, H. Pfeiffer und I. Pfeiffer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 267 (1952) 39.
- 42 F. Hein und H. Meininger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 145 (1925) 95.
- 43 J.K. Lawrence und J.E. Prue, *Int. Conf. Coordination Chemistry. Chem. Soc. Special Publ. No. 13* (1959) 186.
- 44 P.L. Goggin und L.A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.*, 56 (1960) 1591.
- 45 Y. Sakurada, M.L. Huggins und W.R. Anderson, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 1934.
- 46 K. Ziegler, F. Krupp und K. Zosel, *Angew. Chem.*, 67 (1955) 425 und *Liebigs Ann. Chem.*, 629 (1960) 241, siehe dort weitere Lit.
- 47 A.v. Grosse und J.M. Mavity, *J. Org. Chem.*, 5 (1940) 106, 119; N. Davidson und H.C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 (1942) 316.
- 48 E.C. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 629 (1960) 104.
- 49 H. Vahrenkamp und H. Nöth, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 281.
- 50 G.E. Coates und R.G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2519.

- 51 S.R. Bindal, V.K. Mathur und R.C. Mehrotra, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 863; J.J. Eisch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3830.
- 52 R.C. Menzies, *J. Chem. Soc.*, (1930) 1571; R.C. Menzies und A.R.P. Walker, *ibid.*, (1934) 1131.
- 53 G. Mann, *Dissertation Universität Stuttgart*, in Vorbereitung; G. Mann, A. Haaland und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 54 D.A. Drew, A. Haaland und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 55 J.G. Oliver und I.J. Worrall, *J. Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 5 (1969) 741.
- 56 H. Schmidbaur, *Advan. Organometal. Chem.*, 9 (1970) 260.
- 57 J. Müller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 37; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 348 (1966) 267; J. Müller, *Dissertation Universität Stuttgart*, 1968.
- 58 V. Krieg und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 44 und dort angegebene Literatur.
- 59 M. I. Prince und K. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 584.
- 60 W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2335; N. Wiberg, W.-Ch. Joo und H. Henke, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 3 (1967) 267.
- 61 M. Quaedvlieg, in *Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd 9 S. 290ff, G. Thieme Verlag Stuttgart 1955.
- 62 E. Frankland und A. Lawrence, *J. Chem. Soc.*, (1879) 130, 244.
- 63 F.W. Toms und C.P. Money, *Analyst*, 53 (1928) 328.
- 64 J.T. Hobson, *Liebigs Ann. Chem.*, 106 (1858) 287; G. Wischin, *ibid.*, 139 (1866) 367.
- 65 R.J. Otto, *J. Prakt. Chem.*, 2 (1870) 179.
- 66 G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 315.
- 67 W. Kitching und C.W. Fong, *Organometal. Chem. Rev. (A)*, 5 (1970) 281.
- 68 E.B. Baker und H.H. Sisler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 5193.
- 69 K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer und W. Larbig, *Liebigs Ann. Chem.*, 629 (1960) 251, siehe dort weitere Lit.
- 70 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 63.
- 71 J. Weidlein, *Habilitationschrift Universität Stuttgart*, 1971 und unveröffentlichte Ergebnisse.
- 72 H. Reinheckel und D. Jahnke, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1718.
- 73 A.T.T. Hsieh, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 293.
- 74 A.G. Lee, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 467; G.B. Deacon und V.-N. Garg, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 6 (1970) 717.
- 75 G.E. Coates und R.N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1295.
- 76 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366 (1969) 22.
- 77 R.W. Bott, C. Eaborn und T. Hashimoto, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 442.
- 78 H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 77.
- 79 J. Dubac und P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P5.
- 80 G.C. Bassler und A.F. Stang, *DAS 1158057; Chem Abstr.*, (1964) 10550.
- 81 H. Olapinski, *Dissertation Universität Stuttgart*, in Vorbereitung.
- 82 H. Olapinski und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) C53.
- 83 H. Gilman und R.G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 2353.
- 84 H. Gilman und K.E. Marple, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 55 (1936) 133.
- 85 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 378 (1970) 245.
- 86 H.-U. Schwering, *Zulassungsarbeit Universität Stuttgart*, 1971.
- 87 H.-U. Schwering, *Dissertation Universität Stuttgart*, in Vorbereitung.
- 88 H.D. Hausen und H.-U. Schwering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 89 H. Kurosawa und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 211; 19 (1969) 253, siehe dort weitere Lit.
- 90 H.D. Hausen, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C37.
- 91 V. Grignard und R. Jenkins, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 179 (1924) 89.
- 92 Vl. Kabaivanov, M. Natov und S. Gerdzhikova, *Ann. Inst. Chim. Technol. (Sofia)*, 6 (1959) 29.
- 93 L.I. Zakharkin und V.V. Gavrilenko, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 118 (1958) 713; *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 11738e.
- 94 K. Ziegler und R. Köster, in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13/4 S. 86, G. Thieme-Verlag Stuttgart 1970.
- 95 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 181.

- 96 H. Reinheckel und D. Jahnke, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 23.
97 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 386 (1971) 129.
98 H. Tada und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 21.
99 H.D. Hausen, *Z. Naturforschung, B*, 27 (1972) 82.
100 H.-J. Guder, *Diplomarbeit Universität Stuttgart*, in Vorbereitung.
101 H. Reinheckel, D. Jahnke und G. Kretzschmar, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 11, siehe dort weitere Lit.
102 J.R. Horder und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 2004.
103 T. Hirabayashi, H. Imaeda, K. Itoh, S. Sakai und Y. Ishii, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 299;
T. Hirabayashi, T. Sakakibara und Y. Ishii, *ibid.*, 35 (1972) 19.
104 J.R. Jennings, K. Wade und B.K. Wyatt, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 2535.
105 Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai und M. Kakudo, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 165; Y. Kai,
N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, N. Yasuda und H. Tani, *Chem. Commun.*, (1968) 1332.
106 H. Tada, K. Yasuda und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 215.
107 H. Schmidbaur und G. Kammel, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) P28.
108 J. Weidlein und B. Schaible, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 386 (1971) 176.
109 H. Olapinski, B. Schaible und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 107.
110 B. Schaible und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) C7.
111 B. Schaible, *Dissertation Universität Stuttgart*, in Vorbereitung.
112 H.M.M. Shearer und J. King, in G.E. Coates und K. Wade (Eds.), *Organometallic Compounds*,
Vol. 1, p. 354, Methuen London, 1967.
113 H. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 350 (1967) 231.
114 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 358 (1968) 13.
115 I. Pebler und K. Dehnicke, *Z. Naturforschung, B*, 26 (1971) 747.
116 K. Dehnicke und R. Schmitt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 358 (1968) 1; K. Dehnicke und J. Weidlein,
unveröffentlicht.
117 D. Moras, A. Mitschler und R. Weiss, *Acta Cryst.*, 25B (1969) 1720.
118 F. Bonati und G. Minghetti, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 161.
119 H. Lehmkuhl und K. Ziegler, in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13/4
S. 135ff, G. Thieme-Verlag Stuttgart, 1970.
120 G.E. Coates und R.N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.*, (1963) 229.
121 R. Ehrlich und A.R. Young, *Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 674
122 W. Nagata, M. Yoshioka und S. Hirai, *Tetrahedron Letters*, (1962) 461; (1966) 1913.
123 T. Maeda und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 87.
124 H.D. Hausen, unveröffentlicht.
125 K. Mertz, *Diplomarbeit Universität Stuttgart*, in Vorbereitung.