

ÜBER DIALKYLALUMINIUM-, -GALLIUM- UND -INDIUM- THIOCARBOXYLATE

JOHANN WEIDLEIN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 21. April 1971)

SUMMARY

Gaseous COS cleave one metal-carbon bond in Al, Ga and In trialkyls, leading to dialkylmetal thiocarboxylates, which can be identified by their IR spectra but cannot be isolated as pure products. They are obtained more easily by the reaction of the trialkyls (or their addition compounds with ether) with equivalent amounts of thiocarboxylic acid. While Al forms dimeric thiocarboxylates, the corresponding Ga and In derivatives are monomeric. IR and Raman spectra show the dimeric Al compounds to consist of puckered eight-membered $\text{Al}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{C}_2$ ring skeletons, while the Ga and In compounds presumably have planar four-membered MOSC rings (C_s).

ZUSAMMENFASSUNG

Gasförmiges COS vermag eine Metall-C-Bindung in Al-, Ga- und In-trialkylen zu sprengen. Die entstehenden Dialkylmetall-thiocarboxylate sind zwar IR-spektroskopisch nachweisbar, sie können aber nicht in reiner Form isoliert werden. Diese Produkte erhält man besser durch Umsetzung der Trialkyle (oder deren Äther-Addukten) mit der für den Austausch einer Alkylgruppe gegen eine RCOS-Gruppierung berechneten Menge an einer Thiocarbonsäure. Während sich beim Aluminium dimere Thiocarboxylate bilden, sind die Derivate des Ga und In nur monomer. Die dimeren Aluminium-Verbindungen besitzen nach den Schwingungsspektren (IR + Raman) gewellte achtgliedrige $\text{Al}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{C}_2$ -Ringgerüste, die monomeren Verbindungen des Ga und In haben dagegen einen vermutlich planaren MOSC-Vierring der Symmetrie C_s .

I. EINLEITUNG

Während in der Literatur zahlreiche Beispiele für "Einschiebungsreaktionen" mit CO_2 und CS_2 aufgezeigt werden, sind Umsetzungen dieses Typs mit COS wesentlich seltener zu finden¹. Kürzlich wurde die Einschiebung von Kohlendioxid in die Metall-Kohlenstoff-Bindungen der Alkylderivate von Aluminium, Gallium und Indium eingehender untersucht². Man erhält (u.a.) dimere oder trimere Dialkylmetall-carboxylate, welche acht- oder zwölfgliedrige, gewellte Ringgerüste be-

sitzen, wobei die RCOO-Gruppierung als zweizähliger Ligand fungiert.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Reaktion von COS mit den Trialkylen des Aluminiums, Galliums und Indiums berichtet. Es wird gezeigt, dass die gesuchten Dialkylmetall-thiocarboxylate auch durch Umsetzung der Trialkyle mit der berechneten Menge an reiner Thiocarbonsäure zugänglich sind. Zur Charakterisierung der neu dargestellten Verbindungen werden vor allem die Schwingungsspektren (IR und Raman) ausgewertet.

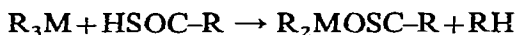
II. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

Die Trialkyle des Aluminiums (untersucht wurde die Reaktion des Trimethyl- und Triäthylderivats) reagieren mit Kohlenoxidsulfid, wie mit $\text{CO}_2^{2,3}$, nur unter Spaltung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung. Man findet aber nach beendeter Reaktion nicht die erwarteten Thiocarbonsäure-derivate, sondern vor allem Folgeprodukte, die sich zweifellos nach demselben Schema bilden, wie bei der ebenso durchgeführten Umsetzung mit CO_2 oder CS_2^4 . Dabei ist es gleichgültig, ob man unter Kühlung COS in das Trialkyl einleitet oder ob nach dem Prinzip der umgekehrten Reaktionsführung gearbeitet wird. Offensichtlich reagiert das primär entstehende Thiocarboxylat schneller mit dem Trialkyl weiter, als letzteres mit dem Reaktionsgas COS. Setzt man zur Vermeidung der Sekundärreaktionen die Aluminiumalkylätherate ein, so wird das Kohlenoxidsulfid erst bei Temperaturen um 100° mit hinreichender Geschwindigkeit aufgenommen. Bei dieser Temperatur scheinen sich aber die gesuchten Thiocarbonsäure-Derivate des Aluminiums so stark zu zersetzen, dass ihre Reindarstellung auf diesem Wege nicht möglich ist. Im dunkel gefärbten Reaktionsrückstand ist aber ihre Existenz an Hand spezifischer Absorptionen im IR-Spektrum einwandfrei nachzuweisen.

Bei den Triäthylverbindungen von Gallium und Indium erfolgt eine merkliche COS-Aufnahme (analog den Umsetzungen mit CO_2^2) erst in der Nähe ihrer Siedepunkte. Folgereaktionen wie beim Aluminium sind zwar nicht nachzuweisen, doch muss auch hier die Stabilitätsgrenze der gesuchten Verbindungen überschritten sein, denn man erhält nur dunkelgelb bis braun gefärbte, zähe Reaktionsgemische. Diese enthalten nach Aussage der IR-Spektren Anteile der gesuchten Diäthylgallium- bzw. -indium-thiopropionate, doch ist die Isolierung der Substanzen ebenfalls nicht gelungen. Trimethylgallium nimmt bereits bei etwa 50° (langsam) COS auf. Trotz erheblicher Verluste an Ausgangsprodukt (bedingt durch die hohe Flüchtigkeit, siehe dazu Ref. 2) kann aus dem klebrigen, teilweise festen und bräunlichen Reaktionsrückstand eine geringe Menge eines Festkörpers heraussublimiert werden. (Bei Normaldruck und $75-80^\circ$ bekommt man dünne bis zu 2 cm lange, schwach gelbliche und seidenweiche Kristallnadeln, im Vakuum bei etwa 40° und 10^{-3} mm nahezu farblose kleine Kristallbündel.) Nach den Analysen stellt dieser Feststoff hauptsächlich Dimethylgallium-thioacetat dar. Die Verbindung ist in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 112° . Sie ist nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol monomer. Spuren von Wasser führen innerhalb kurzer Zeit zur Braunfärbung der gesamten Substanzmenge. Bemerkenswert ist, dass sich Dimethylgallium-thioacetat auch im Licht langsam verfärbt.

Die gesuchten Dialkylmetall-thiocarboxylate können in guten Ausbeuten

und vor allem in hoher Reinheit entsprechend der Gleichung:



aus den Metall-trialkylen (bzw. zur Vermeidung von Folgereaktionen deren Ätheraddukten) und reinen Thiocarbonsäuren dargestellt werden. Für die Versuche stand Thioessigsäure zur Verfügung. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation konnte sie mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99.7% eingesetzt werden. (Es ist für die Qualität der gesuchten Thioacetate von entscheidender Bedeutung, dass die Thioessigsäure von hoher Reinheit und vor allem farblos ist.) Arbeitet man zwischen 5–10° in Benzol als Lösungsmittel, so erhält man auf diesem schonenden Darstellungsweg aus Trimethylgallium in nahezu quantitativer Ausbeute farbloses Dimethylgallium-thioacetat. Dieses beginnt bereits vor beendeter Säurezugabe auszukristallisieren. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften sind mit denen des COS-Produkts weitgehend identisch.

Aus Trimethylaluminium-ätherat und der erforderlichen Menge an Thioessigsäure entsteht ein schwach gelber Festkörper, der bei 60° und 10⁻³ mm sublimierbar ist. Man erhält auch nach mehrmaliger Sublimation hellgelbe, klare Kristallplättchen, die langsam zu verwittern scheinen und an Luft selbstentzündlich sind. Sie schmelzen zwischen 93–95° unter Zersetzung. Der Zersetzungspunkt von Dimethylaluminium-thioacetat liegt damit unter der Temperatur, bei der COS von Trimethylaluminium-ätherat mit ausreichender Geschwindigkeit aufgenommen wird. Es ist darum nicht verwunderlich, dass mit Kohlenoxidsulfid kein reines Thiocarbonsäure-Derivat zu synthetisieren war. (CH₃)₂AlOSCCH₃ löst sich gut in organischen Lösungsmitteln. In Benzol ist die Verbindung, im Gegensatz zum Gallium-homologen, zweifach assoziiert. Sie ist gegenüber Wasser ebenso empfindlich, wie das Galliumderivat, doch wurden keine Zersetzungserscheinungen im Licht beobachtet. Eine Tendenz zur Bildung von höheren Oligomeren ist nicht nachzuweisen.

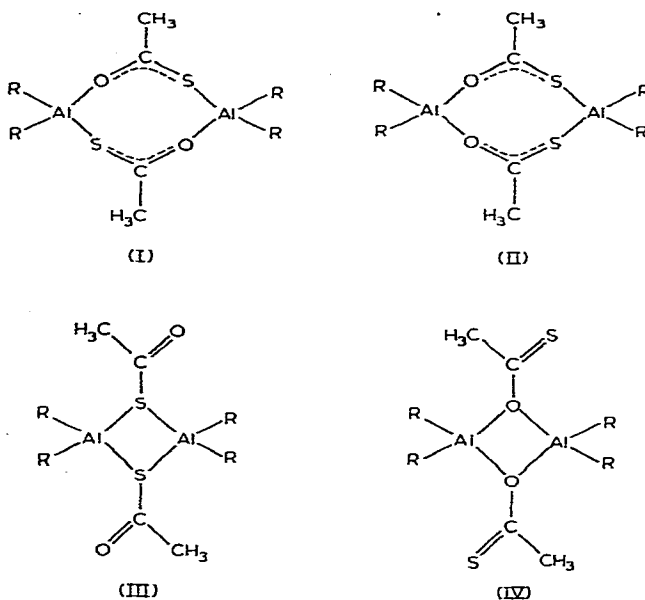
Um für die Auswertung der Schwingungsspektren eine ausreichende Zahl von vergleichbaren Substanzen zu bekommen, wurde mit Thioessigsäure und den Triäthylverbindungen von Aluminium, Gallium und Indium weitere Thiocarboxylate hergestellt: Diäthylaluminium-thioacetat ist ein gelber, im Vakuum sublimierbarer Festkörper, der gegenüber Wasser weitaus empfindlicher ist, als das entsprechende Dimethylderivat. Er zersetzt sich bereits bei etwa 70° unter Dunkelfärbung. Farblos und thermisch weniger empfindlich sind die Diäthylgallium- und -indium-thioacetate*. Sie lassen sich zur Reinigung (z.B.) aus Benzol umkristallisieren oder im Vakuum bei etwa 55 bzw. 80° und 10⁻³ mm sublimieren. Nach kryoskopischen oder ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in C₆H₆ ist die Aluminium-Verbindung zweifach assoziiert, während die Gallium- und Indium-Verbindung nur monomer ist. Das Massenspektrum von Diäthylindium-thioacetat bestätigt das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung. Den Molekülpeak findet man bei 248 mit geringer Stärke. Darüber sind keine Signale vorhanden, die Bruchstücken der dimeren oder einer höher assoziierten Einheit zugeordnet werden könnten. Die intensivsten Signale des gesamten Spektrums beobachtet man bei 219 und 115. Sie gehören dem um eine Äthylgruppe ärmeren Bruchstück C₂H₅InCOSCH₃⁺ und dem

* Während der Drucklegung erschien eine Arbeit über (C₂H₅)₂InOSCC₆H₅¹⁹.

In-Isotop ^{115}In an. Erwartungsgemäss zeigen alle Signale schwache Begleiter, die durch das Isotop ^{113}In erklärt werden können. Die bislang vorliegenden Daten der Röntgenstrukturanalysen lassen darauf schliessen, dass die Diäthylgallium- und -indiumthioacetate auch im Kristallverband aus monomeren Einheiten aufgebaut sind⁵.

III. SCHWINGUNGSSPEKTREN UND STRUKTUREN

In erster Linie müssen für die dimeren Dialkylaluminium-thioacetate folgende Ringstrukturen diskutiert werden:



Das ^1H -KMR-Spektrum der Dimethylverbindung (in benzolischer Lösung) weist zwei scharfe Signale mit dem Intensitätsverhältnis 2/1 auf. Dieses Ergebnis ist mit den vorgeschlagenen Strukturformen (I), (III) und (IV) vereinbar, nicht jedoch mit dem Modell (II). Hier wären drei gleich intensive Peaks zu erwarten: anstatt der einen (scharfen) Linie bei etwa $+0.5$ ppm (bezogen auf TMS), die den gleichwertigen $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierungen der Formen (I), (III) und (IV) zuzuordnen ist, müssten bei Vorliegen der Struktur (II) in diesem Bereich zwei gleichstarke Signale zu beobachten sein. Unter Berücksichtigung der KMR-spektroskopischen Befunde konnte auch bei den dimeren Organometall-sulfoximiden des Aluminiums, Galliums und Indiums ein Aufbau entsprechend Modell (II) ausgeschlossen werden⁶. Die Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung von ^1H -KMR-Daten der in dieser Arbeit untersuchten und einiger vergleichbarer metallorganischer Verbindungen von Elementen der Hauptgruppe III.

Die Infrarotspektren gestatten es, eine Entscheidung zugunsten einer der verbleibenden drei Strukturtypen zu treffen: Modell (I) mit beträchtlichem Ladungsausgleich zwischen dem Schwefel- und Sauerstoff-Atom der Thioacetat-Gruppierung erfordert Valenzschwingungen im Bereich der entsprechenden Frequenzen des freien Thioacetat-Ions [$\nu(\text{C}=\text{O})$ bei etwa 1540 und $\nu(\text{C}=\text{S})$ bei etwa 690 cm^{-1}].

TABELLE I

¹H-KMR-DATEN^a

Verbindung	$\tau(\text{CH}_3\text{-Metall})$	$\tau(\text{CH}_3\text{-C})$ oder $\tau(\text{CH}_3\text{-S})$	Lösungs- mittel	Ref.
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlO}_2\text{CCH}_3]_2$	10.6	8.38	C_6H_6^b	2
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlOSCCH}_3]_2$	10.52	8.12	C_6H_6	
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlONS}(\text{CH}_3)_2]_2$	10.73	6.94	CH_2Cl_2	6
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlO}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$	10.47	8.3	CCl_4	6
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaO}_2\text{SCH}_3]_2$	10.09	8.02	C_6H_6	7
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaONS}(\text{CH}_3)_2]_2$	10.23	7.0	CH_2Cl_2	6
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaO}_2\text{CCH}_3]_2$	10.0	8.28	$\text{C}_6\text{H}_6/\text{CCl}_4$	2
$(\text{CH}_3)_2\text{GaOSCCH}_3$	10.05	8.18	C_6H_6	
$(\text{CH}_3)_2\text{GaSSCH}_3$	9.95	7.28		8
$[(\text{CH}_3)_2\text{InO}_2\text{SCH}_3]_2$	9.87	7.92	C_6D_6	7, 20
$[(\text{CH}_3)_2\text{InONS}(\text{CH}_3)_2]_2$	10.02	6.98	CH_2Cl_2	6
CH_3COSH		7.60	DCCl_3	

^aTMS als Standard. ^b70°.

Strukturvorschlag (III) lässt starke Absorptionsbanden um 1700 [$\nu(\text{C}=\text{O})$] und zwischen 600–650 cm^{-1} [$\nu(\text{C}-\text{S})$] erwarten. $\text{CH}_3\text{C}(\text{=O})\text{S}$ -Brücken dieser Art sind im polymeren und explosiven Dimethylgold-thioacetat enthalten⁹. Zwischen 1200 und 1000 cm^{-1} müssen die charakteristischen Schwingungen der $\text{CH}_3\text{C}(\text{=S})\text{O}$ -Gruppierung im IR-Spektrum mit hoher Intensität zu beobachten sein, falls die (auf Grund der Ladungsverteilung unwahrscheinliche) Strukturform (IV) vorliegt. Abgesehen von den CH-Valenzschwingungen wird die frequenzhöchste und intensivste Absorptionsbande im Spektrum der festen oder gelösten (in CCl_4) Dialkylaluminiumthioacetate bei etwa 1460 cm^{-1} beobachtet. Diese Linie kann nur dann plausibel zugeordnet werden, wenn die Achtringstruktur (I) vorliegt. Das $\text{Al}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{C}_2$ -Grundgerüst dieses Achtringmoleküls kann verschiedenen Punktgruppen angehören:

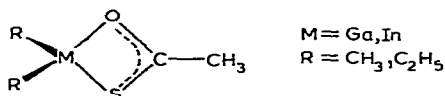
- | | |
|--|-----------------|
| 1. Ebener 8-Ring: | Symmetrie |
| 2. Gewellter 8-Ring, paarweise zwei dem Metall-Atom oder zwei dem C-Atom benachbarte Hetero-Atome (O+S) oberhalb (bzw. unterhalb) der M_2C_2 -Ebene (= ursprüngliche 8-Ringebene): | C_{2h} |
| 3. Gewellter 8-Ring, die Stellung der Hetero-Atome ist alternierend oder gleichsinnig zur M_2C_2 -Ebene: | S_2 |
| | C_2 |

Wie bei den dimeren CO_2 -Einschiebungsverbindungen von Aluminium, Gallium und Indium² können auch hier Symmetriefformen mit und ohne Inversionszentrum auftreten. Ihre Unterscheidung ist mit Hilfe der Schwingungsspektren möglich. Die hochsymmetrischen Modelle ($\text{C}_{2h} + \text{S}_2$) erfordern für die charakteristischen Frequenzen [$\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\nu(\text{C}=\text{S})$] des 8-Rings nicht koinzidierende IR-Banden und Raman-Linien. Besitzt $[(\text{CH}_3)_2\text{AlOSCCH}_3]_2$ dagegen ein Grundgerüst der Punktgruppe C_2 , so müssen im IR- wie auch im Raman-Spektrum jeweils zwei C=O- und zwei C=S-Valenzschwingungsfrequenzen zu beobachten sein. Die intensivste Absorptionsbande liegt bei 1461 cm^{-1} . Im Spektrum der Lösung ist sie

scharf und hat weder nach höheren noch nach niederen Wellenzahlen hin eine Schulter. Ihr gehört die C=O-Gegentaktvalenzbewegung an. Da diese IR-Bande nur einfach auftritt, kann dem Achtringgerüst des dimeren Dimethylaluminiumthioacetats eine hohe Symmetrie zugebilligt werden. Die Strukturform der niederen Symmetrie C_2 müsste im IR-Spektrum auch die zugehörige Gleichtaktbewegung in Erscheinung treten lassen. Dieser Schwingung gehört die schwache und diffuse Laser-Raman-Bande bei 1476 cm^{-1} an. Die zweite für das Ringgerüst massgebliche Schwingung [$\nu(\text{C}=\text{S})$] liefert ebenfalls ein Linienpaar, das Alternativverhalten erkennen lässt. Die Gegentaktbewegung wird im IR (mit hoher Intensität) bei 748 cm^{-1} beobachtet, während die Gleichtaktbewegung der sehr starken Raman-Bande bei 735 cm^{-1} zugeordnet werden darf. Die C-S-Valenzbewegung liegt damit um etwa 110 cm^{-1} frequenzhöher als in der reinen Thioessigsäure¹⁰. Durch den partiellen Ladungsausgleich in der Brückengruppe $-\text{OC}(\text{CH}_3)\text{S}-$ ist dieser Anstieg zu deuten. Sie liegt aber auch um etwa 50 Wellenzahlen höher, als im freien Thioacetat-Ion, was auf einen beträchtlichen kovalenten Al-S-Bindungsanteil schliessen lässt. Das für die charakteristischen Schwingungen des Ringgerüst beobachtete Alternativgebot erlaubt es, die Anordnung der Symmetrie C_2 auszuklammern. Zwar kann mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie allein zwischen den verbleibenden Formen der Symmetrie C_{2h} und S_2 nicht eindeutig entschieden werden, doch wird ein Achtring dieser Art nur in der gewellten Form spannungsfrei sein. Röntgenstrukturanalysen vergleichbarer metallorganischer Ringverbindungen haben erwiesen, dass ausschliesslich gewellte Systeme vorliegen¹¹.

Neben den AlC_2 -Valenzschwingungsbanden, die auf Grund ihrer Intensität und Lage durch Vergleich mit den besprochenen Spektren der Dialkylmetall-carboxylate² zweifelsfrei zugeordnet werden können, sind unterhalb 600 cm^{-1} starke IR-Absorptionen zu beobachten. Ihnen gehören vor allem Deformationsbewegungen der Brückengruppierung, aber auch die Valenzbewegungen $\nu(\text{AlO})$ und $\nu(\text{AlS})$ an. Da die letztgenannten Schwingungen wenig charakteristisch sind, ist deren in folgender Zusammenstellung getroffene Zuordnung nicht gesichert. Tabelle 2 enthält die genauen Frequenzwerte und die Zuordnungen des IR- und Laser-Raman-Spektrums von Dimethylaluminium-thioacetat und des IR-Spektrums von Diäthylaluminium-thioacetat.

Von den farblosen und kristallinen Dialkylgallium- und -indium-thioacetaten konnten auch mit dem zur Verfügung stehenden Cary-Raman-Gerät gute Spektren aufgenommen werden. Die intensive Absorptionsbande zwischen 1480 und 1490 cm^{-1} muss wiederum der C=O-Schwingung zugeordnet werden. Demnach können die Dialkylgallium- und -indium-thioacetate die CH_3COS -Gruppe nur in einer Form enthalten, die der Brückengruppierung in den dimeren Dialkylaluminium-thioacetaten vergleichbar ist. Da die Derivate des Ga und In aber in Lösung monomer vorliegen, besitzen sie ein MOSC-vierring-Skelett:



(Das Aluminiumatom ist offensichtlich zu klein, um einen relativ spannungsfreien 4-Ring dieser Art bilden zu können und man erhält daher das dimere Assoziat.) Die Verteilung der Alkylgruppen im Molekül wird durch das ^1H -KMR-Spektrum

TABELLE 2
 IR- UND RAMAN-DATEN FÜR DIMETHYL- UND DIÄTHYLALUMINIUM-THIOACETAT^a

[(CH ₃) ₂ AlOSCCH ₃] ₂		[(C ₂ H ₅) ₂ AlOSCCH ₃] ₂		Zuordnung
IR	Raman	IR		
3022 ss	3025 s			$\nu_{as}(\text{CH}_3\text{-C})$
2940 st	2955 Sch			$\nu_{as}(\text{CH}_3\text{-Al})$
2915 Sch	2925 st-m			$\nu_s(\text{CH}_3\text{-C})$
2896 st-m	2898 st			$\nu_s(\text{CH}_3\text{-Al})$
2833 s	2830 s			$2 \times \delta_{as}(\text{CH}_3)$
	1476 s(br)			$\nu(\text{C-O})\text{Gl.}^b$
1461 sst		1460 sst(br)		$\nu(\text{C=O})\text{Geg.}^b$
1426 st-m	1428 ss			$\delta_{as}(\text{CH}_3\text{-Al})$
1418 Sch		1412 m		$\delta_{as}(\text{CH}_3\text{-C}), \delta(\text{CH}_2\text{-Al})$
		1380 s-m		$\delta_s(\text{CH}_3\text{-Al})$
1361 m	1358 s-m	1359 m		$\delta_s(\text{CH}_3\text{-C})$
1262 s		1266 s-m		} $\delta(\text{CH}_2) + \gamma(\text{CH}_3)$
1250 ss		1234 s		
1200 st(Sch)	1196 st	1198 m(Sch)		$\delta_s(\text{CH}_3), \omega(\text{CH}_2\text{-Al})$
1191 sst	1189 Sch	1186 sst		$\rho(\text{CH}_3\text{-C})$
998 s	999 s	993 st(br)		} $\nu(\text{C-C}) + \rho(\text{CH}_3\text{-Al})$
		950 m		
		925 m		
748 st		736 st-m		$\nu(\text{C=S})\text{Geg.}$
	736 sst			$\nu(\text{C=S})\text{Gl.}$
705 Sch				} $\rho(\text{CH}_3), \rho(\text{CH}_2\text{-Al})$
696 sst	694 s-m	628 sst(br)		
578 st(br)	580 m	570 st(br)		$\nu_{as}(\text{AlC}_2)$
560 st	560 st	551 st-m		$\delta(\text{OCS}) + \nu(\text{AlO})\text{Geg.}$
	540 ss(br)			$\nu_s(\text{AlC}_2)$
412 m	413 s-m	408 m		$\nu(\text{AlO})\text{Gl.}$
373 st-m	370 s(Sch)	368 m		$\delta(\text{CCO})$
346 st-m	351 st-m	335 } st		$\delta(\text{CCS})$
		325 }		$\nu(\text{AlS})$
281 st(br)	280 s(Sch)			$\delta(\text{AlCC})$
272 Sch	274 s-m	270 m(br)		} $\delta_{as}(\text{AlC}_2) + \delta_s(\text{AlC}_2)$
249 Sch				
	184 m(br)			} $\delta(\text{OAlS})$
	170 Sch			

^a in cm^{-1} ; st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter und br = breit. ^b Gl. = Gleichtaktbewegung; Geg. = Gegenaktbewegung.

des Galliummethyl-Produkts bestätigt (2 Signale mit dem Flächenverhältnis 2/1). Erwartungsgemäss zeigen die Schwingungsspektren nur koinzidiierende Linien. Gleich- und Gegentaktbewegungen treten nicht auf. Mit Hilfe der IR- und Raman-spektroskopischen Daten ist zwischen einer ebenen Vierringstruktur (Symmetrie C_s) und einer gewellten Form (Symmetrie C_1) nicht zu unterscheiden. Sieht man von den Eigenschwingungen der Alkyl-Gruppen ab, so müssen für das Molekülskelett $C_2\text{MOSCC}$ insgesamt 15 Linien zu beobachten sein, sechs dieser Schwingungen gehören dem MOSC-Vierring an. Die Spektren dürfen in erster Näherung auch als Summe der (hypotetischen) Teilspektren der Gruppierungen $\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$ und $\begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{MC}_2$

angesehen werden. Beide Teilstücke weisen die Symmetrie C_s auf und natürlich bleibt auch die Gesamtzahl der zu erwartenden Schwingungen unverändert.

Die bereits erwähnte C=O-Valenzbewegung liegt im Vergleich zur Al-Verbindung um etwa 20 cm^{-1} nach höheren Frequenzwerten hin verschoben. Dies bedeutet eine Verstärkung der C-O-Bindung und muss eine Abschwächung der C-S-Bindung zur Folge haben. Tatsächlich findet man in den Spektren der Dialkylgallium- und -indium-thioacetate die C=S-Valenzschwingung um etwa 40 cm^{-1} langwelliger verschoben. Abgesehen von den Eigenschwingungen der Alkyl-Gruppen

TABELLE 3
SCHWINGUNGSSPEKTREN VON DIMETHYL- UND DIÄTHYLGALLIUM-THIOACETAT^a

$(\text{CH}_3)_2\text{GaOSCCH}_3$		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaOSCCH}_3$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
3010 s(Sch)	3018 s	3018 ss	3014 ss	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3-\text{C})$
2970 st	2966 s-m	2958 } 2942 } sst	2957 (Sch) 2939 m	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3-\text{Ga})$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2-\text{Ga})$
2918 st-m	2921 st	2921 st	2918 sst	$\nu_s(\text{CH}_3-\text{C})$
2900 (Sch)	2899 st	2901 sst	2898 sst	$\nu_s(\text{CH}_3-\text{Ga})$
	2845 (Sch)	2866 st-m 2815 m 2735 s-m	2864 st-m 2811 s-m 2731 m	$\nu_s(\text{CH}_2-\text{Ga})$ Obertöne
1488 sst	1486 st	1495 sst(br)	1493 st-m	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1425 m	1424 s	1458 m(Sch) 1418 m 1379 s-m	1461 m 1417 s-m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ $\delta(\text{CH}_2-\text{Ga})$
1348 m	1349 s-m	1353 m	1380 ss	$\delta_s(\text{CH}_3-\text{Ga})$
1268 s		1261 s 1238 s-m	1352 s-m	$\delta_s(\text{CH}_3-\text{C})$ $\delta(\text{CH}_2) + \gamma(\text{CH}_3)$
1208 st-m	1202 st	1200 s-m	1198 st	$\delta_s(\text{CH}_3) + \omega(\text{CH}_2-\text{Ga})$
1168 sst	1165 m 1067 ss	1167 sst	1166 s-m 1067 ss	$\rho(\text{CH}_3-\text{C})$ $\gamma(\text{CH}_3) (?)$
983 st	985 s	1001 m 983 m 961 m 939 s-m	999 s-m 985 ss 964 s-m	$\nu(\text{C}-\text{C}) + \rho(\text{CH}_3)$
740 sst(br)		709 m	707 sst	$\rho(\text{CH}_3-\text{Ga})$
709 st-m	712 st	661 st	654 ss(br)	$\nu(\text{C}=\text{S})$ $\rho(\text{CH}_2-\text{Ga})$
594 st	592 s-m	562 st-m	559 s-m	$\nu_{\text{as}}(\text{GaC}_2)$
550 sst		551 sst		$\delta(\text{OCS})$
537 st	538 sst	519 st-m	520 sst	$\nu_s(\text{GaC}_2)$
390 m	388 s-m	398 s-m	397 s-m(br)	$\delta(\text{CCO})$
370 s			318 s(Sch)	$\delta(\text{CCS})$ $\delta(\text{GaCC})$
287 m		296 s		
270 st-m	270 st-m	269 m	268 st	$\delta_s(\text{GaC}_2) + \nu(\text{GaS})$
200 m	195 (Sch)		205 s-m(Sch)	$\delta(\text{GaC}_2) + \delta(\text{OGaS})$
165 s	160 st			$\tau(\text{CH}_3)$
146 } ^s				
136 } ^s				
	147 (Sch)		131 m	

^a cm^{-1}

TABELLE 4
 SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON DIÄTHYLINDIUM-THIOACETAT^a

$(C_2H_5)_2InOSCCH_3$		Zuordnung
IR	Raman	
3022 s	3014 ss	$\nu_{as}(CH_3-C)$
2960 st	2960 (Sch)	$\nu_{as}(CH_3-In)$
2942 sst		$\nu_{as}(CH_2-In)$
2932 Sch	2928 st	$\nu_s(CH_3-C)$
2916 st	2908 sst	$\nu_s(CH_3-In)$
2861 st-m	2864 st-m	$\nu_s(CH_2-In)$
2818 s-m	2815 s	} Obertöne
2731 s	2729 s	
1483 sst	1480 st-m	$\nu(C=O)$
1452 m(Sch)	1455 m(Sch)	$\delta_{as}(CH_3-In)$
1418 s-m	1414 s-m	$\delta(CH_2) + \delta_{as}(CH_3-C)$
1378 s-m	1376 s(br)	$\delta_s(CH_3-In)$
1349 m	1347 s-m	$\delta_s(CH_3-C)$
1243 (Sch)		} $\delta(CH_2)$
1232 s-m		
1175 m(Sch)	1174 st	} $\delta_s(CH_3-In) + \rho(CH_3-C)$
1161 sst		
	1065 ss	$\gamma(CH_3) (?)$
1009 m	1007 s-m	} $\nu(C-C) + \rho(CH_3)$
978 st-m(br)		
965 (Sch)	966 s	
938 m		
699 st-m	696 st	$\nu C=S)$
641 sst		$\rho(CH_2-In)$
541 st	538 s	$\delta(OCS)$
508 m	506 s	$\nu_{as}(InC_2)$
458 (Sch)		} $\nu(InO)$
464 st-m	460 sst	
382 m	381 s	} $\nu_s(InC_2)$
343 s(br)	338 ss	
278 ss	285 (Sch)	} $\delta(CCO)$
250 s-m	241 m	
225 m	222 st-m	} $\delta(CCS)$
	150 (Sch)	
	122 s	} $\delta(InCC)$
		} $\delta_s(InC_2)$
		} $\nu(InS)$
		} $\tau(CH_3) + \delta(InOS)$

^a cm^{-1} .

sind alle Valenz- und Deformations-Bewegungen des zweiten Molekülteilstücks (C_2MOS) unterhalb 650 cm^{-1} zu erwarten. Eindeutig kann die Zuordnung der asymmetrischen und symmetrischen MC_2 -Valenzschwingungen getroffen werden^{2,12}. Ebenfalls wichtig sind die M-O-Schwingungen. Mit einiger Sicherheit fallen diese mit den COS-Deformations- oder den symmetrischen MC_2 -Valenz-Schwingungen zusammen. Dafür spricht die Unschärfe und vor allem die hohe Intensität der fraglichen Banden im IR-Spektrum (z.B. besitzt die symmetrische InC_2 -Absorptionsbande bei 464 cm^{-1} eine grössere Intensität, als die Linie der zugehörigen asymmetrischen Bewegung bei 508 cm^{-1}).

Frequenztiefer sind die M-S-Schwingungen zu suchen. Im Gegensatz zu den

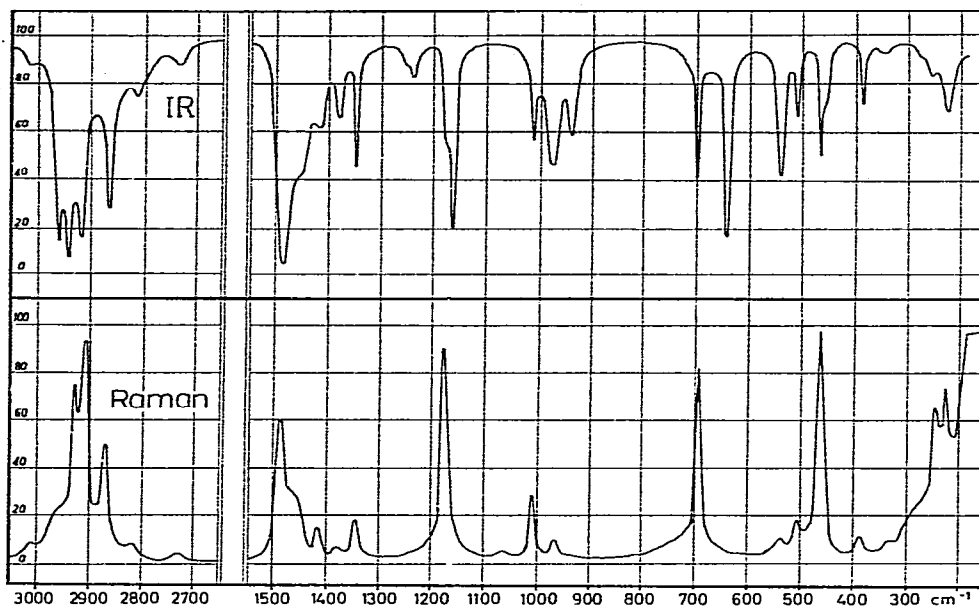


Fig. 1. IR- und Raman-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{GaOSCCH}_3$.

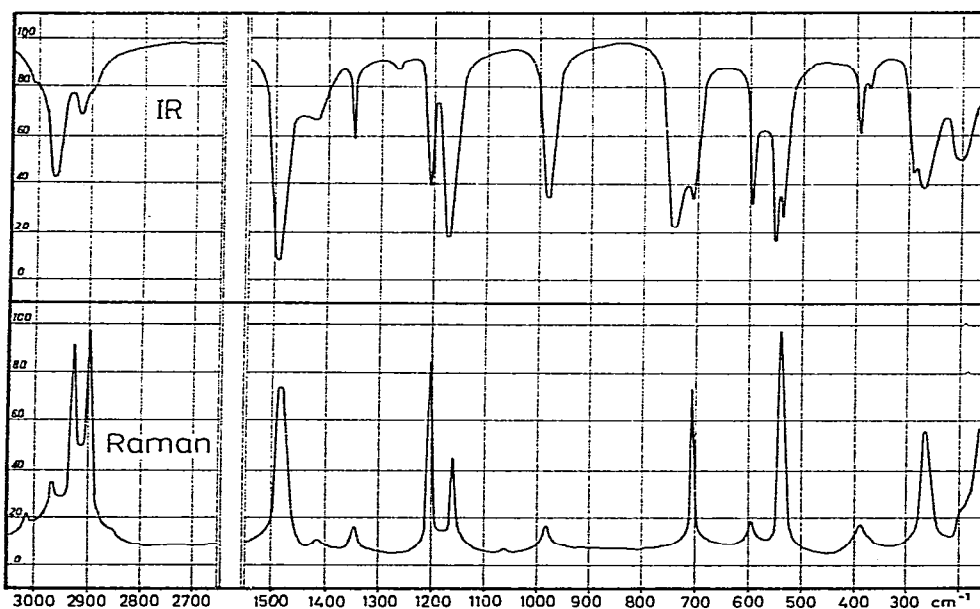


Fig. 2. IR- und Raman-Spektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InOSCCH}_3$.

M-O-Bewegungen (siehe dazu Diskussion der Spektren der Dialkylmetall-carboxylate, Ref. 2) sollten sie im Ramanspektrum gut zu beobachten sein. Diesen Überlegungen zufolge wird die $\nu(\text{GaS})$ in den Spektren der Dialkylgallium-thioacetate (zusammen mit der symmetrischen GaC_2 -Deformationsschwingung) der Bandengruppe zwischen $270\text{--}290\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. Im Spektrum des Diäthylindium-

thioacetats liegt die gesuchte $\nu(\text{InS})$ noch frequenztiefer bei etwa 225 cm^{-1} .

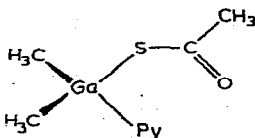
Die Tabellen 3 bzw. 4 enthalten die IR- und Raman-Daten (Cary) für $(\text{CH}_3)_2\text{-GaOSCCH}_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaOSCCH}_3$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InOSCCH}_3$ nebst der Zuordnung. Die Fig. 1 und 2 geben die Registrierkurven der Dimethylgallium- und der Diäthylindium-Verbindung wieder.

IV. REAKTIONEN DER DIALKYLGALLIUM-THIOACETATE

Halogensubstituierte Organogallium-Verbindungen reagieren wie mit CO_2 auch mit COS nicht. Ein Teil der erwarteten Thiocarbonsäure-Derivate sollte analog den entsprechenden Carbonsäure-Derivaten darstellbar sein².

Die Monosubstitutionsprodukte der Dialkylgallium-thioacetate sind mehr oder weniger viskose, gelbliche Flüssigkeiten, die gegenüber Wasser weitaus empfindlicher sind, als die Ausgangsverbindungen. Das IR-Spektrum (z.B.) des rohen Äthylchlorogallium-thioacetats (die Reinigung durch Destillation ist auf Grund der thermischen Unbeständigkeit nicht gelungen) lässt erkennen, dass bereits der Austausch einer Äthyl-Gruppe gegen Chlor zu einer ganz erheblichen Schwächung des Vierring-Systems geführt haben muss: die C–O-Valenzschwingung ist gegenüber dem Ausgangsprodukt um nahezu 130 Wellenzahlen nach höheren Frequenzen hin verschoben, während die C–S-Bewegung bei etwa 650 cm^{-1} zu beobachten ist. Diese Werte liegen im Bereich der entsprechenden Valenzfrequenzen der Thioessigsäure¹⁰ und daher kann nur mit einer sehr schwachen Bindung des Sauerstoffs an das Zentralatom gerechnet werden. Da das Monochlor-Derivat in Benzol ebenfalls nur das einfache Molekulargewicht (Messwert etwa 10% zu hoch) aufweist, besitzt das Gallium-Atom (wie im Trimethyl- oder Triäthylgallium) eher die Koordinationszahl 3 als 4. Erwartungsgemäss beobachtet man im IR-Spektrum nur eine $\nu(\text{GaC})$ (555 cm^{-1}) und eine $\nu(\text{GaCl})$ (365 cm^{-1})¹³.

Markant ist der Unterschied bei der Reaktion von Dialkylgallium-sulfinaten⁷, -carboxylaten² und -thioacetaten mit Pyridin. Während die Existenz von Addukten der beiden erstgenannten Verbindungsklassen nur IR-Spektroskopisch in überschüssigem Pyridin nachzuweisen war, bilden Dialkylgallium-thioacetate stabile und in reiner Form isolierbare Anlagerungsverbindungen. So liefert das Dimethylgallium-Produkt mit Pyridin unter schwach positiver Wärmetönung einen farblosen Festkörper der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{GaOSCCH}_3 \cdot 1 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N}$. Dieser schmilzt zwischen $41\text{--}42^\circ$ und kann im Vakuum bei 10^{-3} mm entweder bei $55\text{--}57^\circ$ destilliert oder bei etwa 30° sublimiert werden. Die Substanz löst sich gut in unpolaren organischen Lösungsmitteln und ist nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol monomer. Die schwingungsspektroskopischen Daten dieser Additionsverbindung beweisen, dass die ursprünglich als zweizähliger Ligand fungierende Thioacetat-Gruppierung nur mehr über den Schwefel an das Zentralatom Gallium gebunden sein kann: die $\nu(\text{C}=\text{O})$ wird bei 1652 cm^{-1} (um 165 cm^{-1} höher), die $\nu(\text{C}-\text{S})$ bei 642 cm^{-1} (um 67 cm^{-1} tiefer als im Ausgangsprodukt) gefunden. Diese Werte sind denen der Thioessigsäure noch näher, als die des eben besprochenen Chloroderivats, doch ist hier ein weiterer Ligand vorhanden, der die vierte Koordinationsstelle des Galliums zu besetzen vermag. Das Pyridinaddukt des Dimethylgallium-thioacetats besitzt daher folgenden Aufbau:



Abgesehen von den zahlreichen Linien des Pyridins, die sich im IR-Spektrum durch ihre ausserordentliche Schärfe zu erkennen geben, muss das Spektrum der Anlagerungsverbindung im Vergleich zur Ausgangssubstanz neben der Verschiebung der C-O- und C-S-Valenzschwingung weitere Unterschiede aufweisen. Auffällig ist das Fehlen der sehr starken Absorptionsbande (zwischen den Linien der asymmetrischen und symmetrischen GaC_2 -Valenzbewegungen) bei 550 cm^{-1} . Auf Grund ihrer Lage und Intensität darf ihr in beträchtlichem Masse Ga-O-Schwingungscharakter zugebilligt werden. Ihr Fehlen im Spektrum des Addukts ist damit erklärt. Dafür muss aber eine neue Linie zu beobachten sein, die der Ga-N(Py)-Schwingung zugeordnet werden kann. Diese liegt bei etwa 490 cm^{-1} und entspricht in ihrer Frequenzlage der Ga-N-Ringschwingung des dimeren (Dimethylamino)dimethylgalliums¹⁴.

TABELLE 5

SCHWINGUNGSSPEKTRUM DES PYRIDINADDUKTS VON DIMETHYLGALLIUM-THIOACETAT^a

$(\text{CH}_3)_2\text{GaOSCCH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$		Zuordnung	$(\text{CH}_3)_2\text{GaOSCCH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$		Zuordnung
IR	Raman		IR	Raman	
3078 } 3050 } s-m 3035 }	3077 sst 3050 s	} $\nu_1 - \nu_3$	1071 st	1069 ss	ν_{21}
3002 s	3000 Sch		1048 st		$\nu_7 + \nu_8$
2960 st-m	2965 st-m(br)		1018 st-m	1016 sst	$\nu_9 (+ \nu_{11})$
2918 m	2920 st	$\nu_{23}(\text{CH}_3-\text{C})$	952 st	949 s-m	$\nu(\text{C}-\text{C})(+ \nu_{24})$
2900 (Sch)	2906 st-m(Sch)	$\nu_{23}(\text{CH}_3)$	880 s(br)	881 s	ν_{12}
	2860 ss	$\nu_3(\text{CH}_3-\text{C})$	761 st		ν_{25}
1652 sst	1656 ss	$\nu_3(\text{CH}_3-\text{Ga})$	735 st		$\rho(\text{CH}_3-\text{Ga})$
1635 st(Sch)	1633 m	$\nu(\text{C}=\text{O})$	699 st		ν_{26}
1611 sst	1611 st-m	ν_{16}	651 (Sch)		} ν_{10}, ν_{22} $\nu(\text{C}-\text{S})$
1578 s	1577 s	ν_4	642 st	645 st	
1491 m	1489 ss	ν_{17}	581 st	579 m	$\nu_{23}(\text{GaC}_2)$
1452 sst		ν_{18}	539 st-m	541 sst	$\nu_5(\text{GaC}_2)$
1428 s-m	1430 s	$\delta_{23}(\text{CH}_3)$	496 m	494 m	} $\nu[\text{GaN}(\text{Py})]$ $\delta(\text{OCS})$
1390 s		$\nu_{19} (?)$	478 (Sch)		
1351 st-m	1350 ss	$\delta_{23}(\text{CH}_3)$	429 st-m	430 s(Sch)	ν_{13}
1242 s	1242 s-m	$\delta(\text{CH})$	399 st-m	390 m	} $\delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCS})$ ν_{27}
1218 st-m	1216 st-m	ν_6	380 (Sch)		
1199 st-m	1196 st	$\delta_{23}(\text{CH}_3-\text{Ga})$	265 st	257 st-m	$\delta_3(\text{GaC}_2) + \nu(\text{GaS})$
1155 (Sch)	1156 s-m	} ν_{20} $\gamma(\text{CH}_3)$ $\rho(\text{CH}_3-\text{C})$	195 (Sch)		} $\delta(\text{GaC}_2)$ $\delta[\text{SGaN}(\text{Py})]$
1140 st-m			181 st-m		
1112 st(br)	1114 s		167 m	170 st-m	$\tau(\text{CH}_3)$

^a cm^{-1} .

Tabelle 5 enthält die genauen Frequenzwerte der Spektren und die Zuordnungen für $(\text{CH}_3)_2\text{GaOSCCH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Die Bezeichnung ν_1 bis ν_{27} für die Linien des Pyridins wurde der Literatur entnommen¹⁵.

EXPERIMENTELLER TEIL

Für sämtliche Reaktionen wurden sorgfältig getrocknete und sauerstofffreie Glasapparaturen benutzt. Als Inertgas fand Reinststickstoff Verwendung. Die Aluminium-trialkyle waren käuflich erworben und konnten nach zweimaliger Vakuumdestillation direkt eingesetzt werden. Trimethyl- und Triäthylgallium¹⁶, wie auch das Triäthylindium¹⁷ erhielt ich durch Umalkylierung aus GaBr₃ bzw. InCl₃ mit Trimethyl- und Triäthylaluminium. Für die Versuche zur Einschiebung von COS (Serva-Chemie Heidelberg) wurde die bereits beschriebene Kreislaufapparat² benutzt. Das Gas musste zuvor mehrfach bei etwa -50° durch Destillation von Verunreinigungen befreit werden. Der Austausch einer Alkylgruppe der Trialkyle gegen eine CH₃COS-Gruppierung wurde analog der Arbeitsvorschrift aus Ref. 2 ausgeführt. Man erhält die gesuchten Dialkylaluminium-, -gallium- und -indium-thiocarboxylate in Ausbeuten zwischen 85–95%. Während die Gallium- und Indium-Verbindung schon vor beendeter Säurezugabe teilweise auskristallisiert, bleiben die Al-Homologen in Lösung. Erst nach Abziehen nahezu der gesamten Lösungsmittelmenge fallen sie als gelbliche Festkörper an. Der nachfolgenden Zusammenstellung können die wichtigsten physikalischen, sowie die analytischen Daten der untersuchten Verbindungen entnommen werden.

TABELLE 6
PHYSIKALISCHE UND ANALYTISCHE DATEN

Verbindung	Analysen, Gef. (ber.) (%)				Mol.-Gew.	Schmp. (°C) [Sublp. (°C/mm)]
	M	C	H	S		
(CH ₃) ₂ AlOSCCH ₃	20.0 (20.41)	36.0 (36.35)	6.8 (6.86)	24.0 (24.26)	255 ± 6 (132.16)	93–94 Zers. (60/10 ⁻³)
(C ₂ H ₅) ₂ AlOSCCH ₃	17.0 (16.84)	44.1 (44.89)	8.3 (8.18)	(20.01)	315 (160.22)	70 Zers. (40/10 ⁻³)
(CH ₃) ₂ GaOSCCH ₃	39.6 (39.86)	27.5 (27.47)	5.1 (5.19)	18.1 (18.33)	177 ± 5 (174.89)	112–113 Zers. (50/10 ⁻³)
(C ₂ H ₅) ₂ GaOSCCH ₃	34.0 (34.35)	35.0 (35.51)	6.4 (6.46)	15.5 (15.80)	216 ± 4 (202.96)	115 Zers. (55/10 ⁻³)
(C ₂ H ₅) ₂ InOSCCH ₃	46.0 (46.29)	29.6 (29.05)	5.3 (5.28)	12.7 (12.93)	255 (248.05)	125 Zers. (80/10 ⁻³)
(CH ₃) ₂ GaOSCCH ₃ · NC ₅ H ₅ ^a	27.8 (27.45)	42.5 (42.56)	5.6 (5.56)	12.5 (12.62)	252 (254.0)	

^a Gef.: N, 5.4. Ber.: 5.52%.

Die IR-Spektren wurden in kapillarer Schicht (Nujol- oder Hostaflon-Suspensionen) zwischen CsJ- oder Lupolen-Scheiben aufgenommen¹⁸. Verwendet wurden Geräte der Firma Beckman IR 11 und 12. Für die Aufnahme der Raman-spektren stand ein Gerät der Firma Applied Physics Corp. Modell Cary 81 und ein Spektrophotometer der Firma Coderg Modell PH O zur Verfügung. Zur Anregung konnte ein Argon-Krypton-Mischgaslaser (6471 Å-Linie) eingesetzt werden. Die ¹H-KMR-Spektren wurden vor allem mit einem Brucker-Gerät HFX (90 MHz) registriert.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. Fluck danke ich herzlich für die Bereitstellung vom Institutsmitteln. Für die wiederholte Überlassung von metallischem Gallium gilt mein Dank Herrn Dr. R. Reinmann, Schweizerische Aluminium-AG, Neuhausen am Rheinfl. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Möglichkeit der Benutzung von Geräten dankbar.

LITERATUR

- 1 M. F. LAPPERT UND B. PROKAI, *Advan. Organometal. Chem.*, 5 (1967) 225.
- H. SCHUMANN, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 975.
- 2 J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.*, 378 (1970) 245.
- 3 K. ZIEGLER, F. KRUPP, K. WEYER UND W. LÄRBIG, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 629 (1960) 251; H. REINHECKEL, *Organometal. Chem. Rev. A*, 4 (1969) 47.
- 4 H. REINHECKEL UND D. JAHNKE, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 23.
- 5 Vollständige Kristallstruktur in Arbeit, H.-D. Hausen, Privatmitteilung.
- 6 H. SCHMIDBAUR UND G. KAMMEL, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) P 28.
- 7 J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 63.
- 8 J. WEIDLEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 9 M. BERGFELD UND H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2408.
- 10 R. MECKE UND H. SPIESEKE, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 1110.
- 11 Y. KAI, N. YASUOKA, N. KASAI, M. KAKUDO, H. YASUDA AND H. TANI, *Chem. Commun.*, (1968) 1332; H. M. M. SHEARER UND J. KING, in G. E. COATES UND K. WADE, *Organometallic Compounds*, Vol. 1, Methuen, London, 1967; M. CALLIGARIS, G. NARDIN UND A. RIPAMONTI, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 714.
- 12 J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 213, siehe dort weitere Lit.
- 13 J. WEIDLEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366 (1969) 22.
- 14 H. HESS *et al.*, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 922.
- 15 E. WACHSMANN, *Z. phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 27 (1961) 145.
- 16 R. DÖTZER UND F. ENGELBRECHT, DAS 1158977 vom 14.5.1960.
- 17 J. J. EISCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3605.
- 18 V. KRIEG UND J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.*, 368 (1969) 44.
- 19 H. TADA UND J. OKAWARA, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 21.
- 20 A. T. T. HSIEH, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 293.