

## PRELIMINARY COMMUNICATION

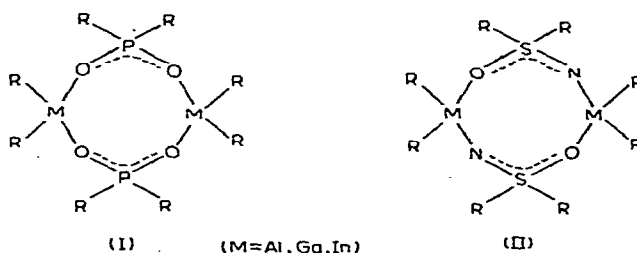
### ORGANOMETALL-SULFOXIMIDE - KOORDINATIONSSOLIGOMERE MIT NEUEN ACHTGLIEDRIGEN RINGSYSTEMEN

H. SCHMIDBAUR und G. KAMMEL

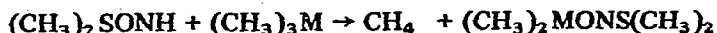
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, 8700 Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. August 1968)

Organometall-phosphinate des Aluminiums, Galliums und Indiums bilden nach Coates und Mukherjee<sup>1</sup> dimere Moleküle mit achtegliedrigen Ringssystemen des Typs (I) aus. Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>2</sup> an einem Vertreter der Reihe (M = Ga, R = CH<sub>3</sub>) wies nach, dass das anorganische Ringgerüst nur wenig gewellt ist und hohe Symmetrie besitzt.



Im Rahmen von Arbeiten über isostere metallorganische Verbindungen<sup>3</sup> interessierten wir uns für die bisher unbekanntenen Organometallsulfoximide des Typs (II), die zu den Organometall-phosphinaten in enger isoelektronischer Beziehung stehen.



Die Darstellung der Grundglieder der Reihe gelingt leicht durch Umsetzung der Metall-trimethyl-ätherate mit Dimethylsulfoximin<sup>4</sup> in wasserfreiem Benzol. Unter Methanentwicklung entstehen die Verbindungen IIa, M = Al; IIb, M = Ga und IIc M = In in Form farbloser, in Benzol wenig löslicher Kristalle, von denen IIa und b durch Vakuumsublimation gereinigt werden können. Nach ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol sind IIa und b tatsächlich, wie erwartet, dimer aufgebaut. Nur die Indiumverbindung IIc ist in allen brauchbaren Lösungsmitteln unlöslich und nicht unzersetzt sublimierbar. Für sie ist im Gegensatz zu ihrem dimeren Isosteren [(I) mit

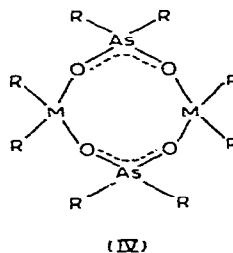
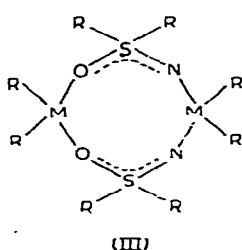
M = In] eine koordinationspolymere Struktur anzunehmen. Eigenschaften\*:

(IIa),  $[(\text{CH}_3)_2\text{AlONS}(\text{CH}_3)_2]_2$ , F.p. 184–185°, Subl. 160°/0.01 mm; NMR (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen ext. TMS; 60 MHz):  $\delta(\text{CH}_3\text{Al}) +44$ ,  $\delta(\text{CH}_3\text{S}) -184$  Hz (Flächen 1:1).

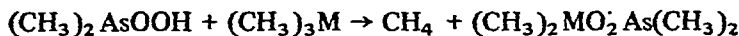
(IIb),  $[(\text{CH}_3)_3\text{GaONS}(\text{CH}_3)_2]_2$ , F.p. 151–152°, Subl. 100°/0.01 mm; NMR [wie bei (IIa)]:  $\delta(\text{CH}_3\text{Ga}) +14$ ,  $\delta(\text{CH}_3\text{S}) -179$  Hz (1:1).

(IIc),  $[(\text{CH}_3)_2\text{InONS}(\text{CH}_3)_2]_2$ , F.p. (Zers.) 219°; NMR [wie bei (IIa), jedoch sehr geringe Konzentration]:  $\delta(\text{CH}_3\text{In}) +1.5$ ,  $\delta(\text{CH}_3\text{S}) -181.5$  Hz (1:1).

Unter Berücksichtigung der IR- und NMR-spektroskopischen Befunde schreiben wir den Verbindungen (IIa) und (IIb) die Struktur (II) zu. Die Alternative (III) kann wegen der NMR-Äquivalenz der  $\text{R}_2\text{M}$ -Signale ausgeschlossen werden. Die ungünstigere Ladungsverteilung macht sie ohnehin weniger wahrscheinlich.



Das Strukturprinzip (I) findet sich auch bei den analogen Organometall-arsonaten (IV) wieder. Von diesen konnten wir vor einigen Jahren<sup>5</sup> die beiden noch fehlenden Typen<sup>1</sup> mit M = Al und In aus den entsprechenden Metallalkylen und Dimethylarsonsäure synthetisieren:



Die Ausbeuten dieser und der obigen Reaktionen liegen in allen Fällen über 90% d.Th. Eigenschaften\*:

(IVa),  $[(\text{CH}_3)_2\text{AlO}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$  F.p. 182–186°, Subl. 160°/1 mm; farblose Kristalle, stark hydrolyseempfindlich.

(IVb),  $[(\text{CH}_3)_2\text{GaO}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$  loc. cit.<sup>1</sup>; NMR (in  $\text{CCl}_4$  gegen int. TMS, 60 MHz):  $\delta(\text{CH}_3\text{Ga}) +28$ ,  $\delta(\text{CH}_3\text{As}) -102$  Hz (1:1).

(IVc),  $[(\text{CH}_3)_2\text{InO}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$  F.p. 168°, Subl. 160°/1 mm; NMR [wie bei (IVb)]:  $\delta(\text{CH}_3\text{In}) +13$ ,  $\delta(\text{CH}_3\text{As}) -98$  Hz (1:1).

Über weitere Metall- und Organometallderivate der Sulfoximine wird in Kürze an anderer Stelle berichtet.

## LITERATUR

- 1 G.E. Coates und R.N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1295
- 2 H.M.M. Shearer und J. King, in G.E. Coates und K. Wade (Eds.), *Organometallic Compounds*, Vol. I, Methuen, London, 1967, S.354.
- 3 H. Schmidbaur, *Allg. Prakt. Chem. (Wien)*, 18 (1967) 138; *Fortschr. Chem. Forsch.*, im Druck.
- 4 H.R. Bentley, E.E. McDermott und J.K. Whitehead, *Proc. Roy. Soc.*, B 138 (1951) 265.
- 5 H. Schmidbaur, unveröffentlichte Versuche Marburg 1964.

\*Von allen Verbindungen wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten.