

DIOD(METHYLTHIO)GALLAN. DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT

GERHARD G. HOFFMANN* und PETER RESCH

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 30. Mai 1985)

Summary

Different synthetic routes for the preparation of diiodo(methylthio)gallane are given. Some reactions of this compound with Lewis bases, such as $O(CH_3)_2$, $S(CH_3)_2$, $S_2(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3$, $P(CH_3)_3$, and other compounds, such as CH_3I , CH_3OH , C_2H_5OH , C_2H_5SH , $i-C_3H_7SH$, and C_2H_5SeH are investigated. Spectra and some physical and chemical properties of the new compounds are reported. The structure of diiodo(methylthio)gallane is discussed in view of some interesting differences of this molecule in solution and in crystal form.

Zusammenfassung

Verschiedene Synthesemöglichkeiten für die Darstellung von Diiod(methylthio)gallan werden mitgeteilt. Einige Reaktionen dieser Verbindung mit Lewis-Basen wie $O(CH_3)_2$, $S(CH_3)_2$, $S_2(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3$ und $P(CH_3)_3$ und Verbindungen wie CH_3I , CH_3OH , C_2H_5OH , C_2H_5SH , $i-C_3H_7SH$ und C_2H_5SeH werden näher untersucht. Spektren sowie einige physikalische und chemische Eigenschaften der neuen Verbindungen werden mitgeteilt. Die Struktur von Diiod(methylthio)gallan wird in Hinsicht auf einige interessante Unterschiede diskutiert, die dieses Molekül in Lösung und im Kristall zeigt.

Einleitung

Einige bemerkenswerte Eigenschaften der Diiod(organylthio)gallane [1–6] haben uns veranlasst, am Beispiel von Diiod(methylthio)gallan (I) die Reaktivität dieser Verbindungen eingehender zu untersuchen.

Darstellungsmethoden

Zur Synthese dieser Verbindungen eignen sich prinzipiell eine Reihe von Verfahren; einige dieser Möglichkeiten sind im folgenden am Beispiel von I kurz beschrieben.

Galliumtriiodid (II) reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Trimethylsilylmethylsulfid unter Abspaltung von Trimethyliodsilan in guten Ausbeuten zu I [1,5] nach



Desgleichen setzt sich II mit Bleibis(methanthiolat) in heterogenem Reaktionsmedium glatt unter Bildung von Bleidiiodid und I um [4] nach



Die Redoxreaktion zwischen II und Dimethyldisulfid [2] führt nach



ebenfalls zu I, dabei entsteht als Nebenprodukt elementares Iod, das mit elementarem Quecksilber leicht aus der Reaktionsmischung entfernt werden kann.

Ausgehend von Organylgalliumdiiiodiden gelangt man über deren Umsetzung mit Methanthiol unter Abspaltung von Alkanen bzw. Aromaten zu I, wie die beiden folgenden Beispiele [3] zeigen.



(R = CH₃, Ph)

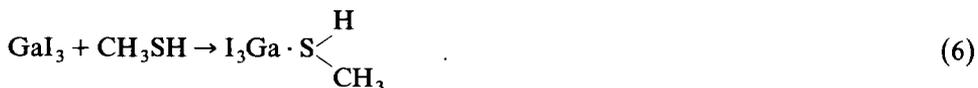
Überraschenderweise führen auch die Redoxreaktionen zwischen Organylgalliumdiiiodiden und Dimethyldisulfid zu I [2] nach



(R = CH₃, Ph)

Dabei wird I in Ausbeuten > 50% gebildet. Die Reaktion [2] verläuft dabei wesentlich komplizierter als aus der Summengleichung Gl. 5 ersichtlich wird.

Eine analoge Umsetzung zu Gl. 4, ausgehend von I und Methanthiol, kann bei Normalbedingungen nicht beobachtet werden; die Reaktion bleibt in diesem Fall vielmehr auf der Stufe des Lewis-Säure-Base-Addukts [7,8] nach



stehen. Damit ermöglicht diese Reaktion einen eindeutigen Einblick in den Reaktionsmechanismus, der allen in diesem Zusammenhang aufgeführten Umsetzungen zugrundeliegen sollte.

Einige weitere Darstellungsmethoden für I sind



und



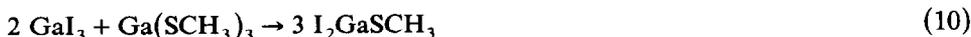
mit R = CH₃, Ph. Beide Reaktionen mit R = CH₃ müssen bei Raumtemperatur durchgeführt werden, da sonst das als Nebenprodukt anfallende Methyljodid mit I reagiert (siehe unten). Die Umsetzungen (7) und (8) verlaufen allerdings bereits bei Raumtemperatur rasch und quantitativ. Der Reaktionsverlauf kann dabei leicht durch das Verschwinden der violetten Farbe der Reaktionsmischung kontrolliert werden. Mit Hilfe dieser Reaktion lässt sich naturgemäss das entstandene Gemisch

in Gl. 5 vollständig zu I umsetzen. Darüber hinaus eröffnet sich mit Gl. 8 die Möglichkeit, gemischte Halogen(iod)(organylthio)gallane zu synthetisieren, wenn Hal(R)GaSR' als Edukte eingesetzt werden [9].

Schliesslich lassen sich auch Austauschreaktionen nach



und



zur Synthese von I heranziehen.

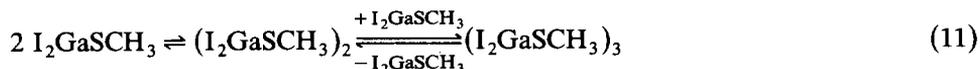
Ein weiteres Verfahren wurde erst kürzlich von Worrall et al. [10] publiziert, der eine Reihe dieser Verbindungen über die oxidative Addition von Thiolen bzw. Dimethyldisulfid an die entsprechenden " Ga_2Hal_4 "-Verbindungen erhalten konnte.

Überlegungen zur Struktur von Diiod(methylthio)gallan

Trivalente Galliumverbindungen sind naturgemäss Lewis-Säuren; Organylthiogallane besitzen darüber hinaus am Schwefel ein Lewis-Base-Zentrum. Damit ergibt sich bei diesen Molekülen die Möglichkeit von intermolekularen sowie intramolekularen Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen, die im Falle der intermolekularen zu Lewis-Säure-Base-Addukten führen.

Osmometrische Molmassenbestimmungen in Benzen (45°C) haben nun gezeigt, dass I in Lösung dreifach assoziiert vorliegt [1–3]. Dies steht durchaus im Einklang mit dem Assoziationsgrad der analogen Borverbindung [11], obwohl bei dieser Verbindung zunächst das Molekulargewicht des Dimeren [12] gefunden wurde. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von I zeigt aber nun, dass die Verbindung unmittelbar nach dem Lösen der Festsubstanz wenigstens zwei verschiedene Isomere ausbildet, denn man findet bei Raumtemperatur zwei relativ scharfe Signale, die sich beide beim Stehenlassen der Lösung irreversibel verbreitern. Bei einer Temperaturerhöhung koaleszieren die beiden Signale, um bei 78°C ein einziges breites Signal zu ergeben. Bei tiefen Temperaturen nimmt die Intensität des Signals bei tieferem Feld auf Kosten derjenigen des Signals bei höherem Feld zu. Dieses Phänomen wird auch dann beobachtet, wenn die Substanz über längere Zeit in Lösung aufbewahrt wird. Nach etwa 100 h findet man nur noch ein sehr breites Signal (Tab. 1).

Für dieses Verhalten können zwei Ursachen diskutiert werden. Zum einem können in Lösung zunächst monomere, dimere und trimere Spezies nebeneinander vorliegen.



In einer Zeitreaktion kann sich dann ein Gleichgewicht zwischen diesen Spezies einstellen, das auf der Seite des Trimeren liegt. Zum anderen können in Lösung sowohl schwefel- als auch iodverbrückte Spezies nebeneinander vorliegen.

Beide Möglichkeiten schliessen einander nicht aus, allerdings sprechen die breiten Signale für die zweite, da für die monomere Form ein sehr scharfes Signal erwartet werden darf, wie es für die analoge Borverbindung I_2BSCH_3 [12] sowie für die Selenverbindung $\text{Br}_2\text{BSeCH}_3$ [13] und auch für die Aluminiumverbindung I_2AlSCH_3 [14] gefunden werden konnte. Darüber hinaus lässt der geringe Unterschied in

TABELLE 1

¹H-NMR-SPEKTREN (Benzen: δ 7.27 ppm; CH₂Cl₂: δ 5.3 ppm)

| Verb. | LM | δ (ppm) | Zuordnung ^f | Verb. | LM | δ (ppm) | Zuordnung |
|----------------|---------------------------------|--|--|--------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---|
| I | Benzen | 1.58 s 1.88 s | SCH ₃ ^e SCH ₃ ^v | XIII ^c | CH ₂ Cl ₂ | 0.99 s 1.50 t 2.00 s 2.96 q | SeH CH ₃ SCH ₃ SeCH ₂ |
| I ^a | Benzen | 1.71 s | SCH ₃ | | | | |
| III | CH ₂ Cl ₂ | 1.96 s 2.63 s | SCH ₃ N(CH ₃) ₃ | XIII ^d | Benzen | 1.10 d von t 2.84 d von q | CH ₃ SeCH ₂ |
| IV | Benzen | 0.88 d ^b 2.15 s | P(CH ₃) ₃ SCH ₃ | XIII ^e | Benzen | 1.09 t 2.85 q | CH ₃ SeCH ₂ |
| VIII | Benzen | 1.28 s | S(CH ₃) ₂ | XIV | Benzen | 1.75 s 2.91 s 4.28 s | SCH ₃ OCH ₃ OH |
| X ^c | Benzen | 0.93 t 1.31 s 1.64 s 2.41 m | CH ₃ SH SCH ₃ SCH ₂ | | | 4.28 s | OH |
| X | Benzen | 0.90 t 1.23 t 2.60 q 3.00 q | CH ₃ ^e CH ₃ ^v SCH ₂ ^e SCH ₂ ^v | XV | Benzen | 3.00 s | OCH ₃ |
| | | | | XVI | Benzen | 2.83 s 4.53 s | OCH ₃ OH |
| XI | Benzen | 0.60 t 0.73 t 1.33 sex 1.73 sex 2.80 t 3.10 t | CH ₃ ^e CH ₃ ^v CH ₂ ^e CH ₂ ^v SCH ₂ ^e SCH ₂ ^v | XVII | Benzen | 0.87 t 1.65 s 3.53 q 5.07 s | CH ₃ SCH ₃ OCH ₂ OH |
| | | | | XVIII ^c | Benzen | 1.26 d 2.04 s 3.52 sep | CH ₃ SCH ₃ SCH |
| XII | Benzen | 1.03 d 3.56 sep | CH ₃ SCH | XIX | Benzen | 1.30 d 3.66 sep | CH ₃ SCH |

^a Substanz nach ca. 100 h in Lösung. ^b *J* 11 Hz. ^c Spektrum wurde in situ vermessen. ^d Spektrum wurde direkt nach dem Lösen der Substanz vermessen. ^e Substanz nach 48 h in Lösung vermessen. ^f e = endständig; v = verbrückt.

der Elektronegativität von Iod und Schwefel sowohl schwefel- als auch iodverbrückte Spezies erwarten. Bei Raumtemperatur liegen zunächst beide Formen nebeneinander vor und wandeln sich ständig ineinander um. Dies bedingt die beiden breiten Signale im ¹H-NMR-Spektrum. Bei tiefen Temperaturen bildet sich bevorzugt eine Spezies; da bei einer Schwefelbrücke die Ladungsdichte am organischen Rest stärker erniedrigt ist als bei einem unverbrückten endständigen Schwefelatom, sollte dies die schwefelverbrückte Spezies sein, was im ¹H-NMR-Spektrum durch die Verstärkung des Signals bei tieferem Feld zum Ausdruck kommt. Die schwefelverbrückte Spezies scheint auch das thermodynamisch bevorzugte Isomere zu sein, da nach etwa 100 h im ¹H-NMR-Spektrum ausschliesslich das Signal bei tiefem Feld vorhanden ist. Die gleichen Ergebnisse konnten auch für andere Diiod(alkylthio)gallane [1,3] gefunden werden, während Diiod(phenylthio)gallan in Lösung [1] ebenso wie sein Boranalogon I₃BSPh [12] monomer vorliegt. Aus sterischen und elektronischen Gründen kann bei diesen Verbindung offensichtlich bei Raumtemperatur keine Dimerisierung erfolgen.

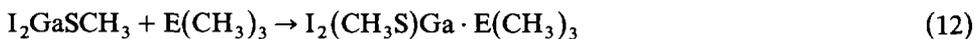
Eine Röntgenstrukturanalyse von I konnte sicherstellen, dass diese Verbindung im Festkörper dimer über Schwefel verbrückt vorliegt; dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur Struktur der analogen Borverbindung Cl_2BSCH_3 , die im Festkörper einen nichtebenen Sechsring ausbildet [15].

Wir haben bereits früher [3–6,9,16,17] die Struktur qualitativ beschrieben (ebener Gallium–Schwefel-Vierring mit antiständigen organischen Resten) [18]. Die dabei angekündigte Veröffentlichung der Strukturparameter erübrigt sich jetzt, da die Molekülstruktur unabhängig von uns auch von Worrall aufgeklärt [10] wurde. Von einigen geringfügigen Abweichungen der Bindungslängen (z.B. Ga–S-Bindungen: 2.398 bzw. 2.360 Å [10] und 234–235 pm [16]) abgesehen, die auf die zur Umkristallisation verwendeten Lösungsmittel (CS_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$? [10] bzw. das von uns gewählte Gemisch Benzen/n-Hexan) zurückgeführt werden könnten, zeigen beide Strukturanalysen, dass diese Verbindung im Kristall in Form von zentrosymmetrischen dimeren Molekülen vorliegt. Für den zentralen Vierring ergibt sich deshalb exakte Planarität. Ähnliche Verhältnisse fanden wir auch im ebenfalls dimeren Diphenyl(ethylthio)gallan [16], während die entsprechende Isopropylthio-Verbindung $(\text{I}_2\text{GaS-i-C}_3\text{H}_7)_2$ [6] durch eine gefaltete Vierringstruktur überraschte. Aufgrund eines Vergleichs mit Vierringsystemen, die in der Literatur dokumentiert sind, nehmen wir an, dass sowohl intramolekulare Raumerfordernisse als auch intermolekulare Packungseffekte und Gitterenergie in einem Wechselspiel entscheiden, ob eine gefaltete oder planare Konfiguration im Kristall einem energetischen Vorteil gewinnt. Die Tatsache, dass in der gleichen Struktur sowohl planare als auch gewinkelte Vierringe vorkommen können, spricht für ein breites flaches Minimum für eine der beiden Konfigurationen [19]. Nimmt man an, dass eine Verkleinerung des S–Ga–S-Winkels gegenüber dem idealen Tetraederwinkel auf Werte um 90° mit einem Energieverlust erkauft wird, so wären die Verhältnisse beim planaren $(\text{I}_2\text{GaSCH}_3)_2$ mit S–Ga–S $94.5(2)^\circ$ [10] und bei $(\text{Ph}_2\text{GaSC}_2\text{H}_5)_2$ mit S–Ga–S $93.58(4)^\circ$ [16] günstiger als beim gefalteten $(\text{I}_2\text{GaS-i-C}_3\text{H}_7)_2$ mit S–Ga–S $89.1(1)^\circ$ [6]. Dies lässt vermuten, dass zwei im Ring *anti*-ständige Methylgruppen die Planarität noch nicht stören, aber bei Einführung einer bzw. zweier sperriger Gruppen, wie dem *i*-Propylrest, die gefaltete Struktur mit *syn*-ständigen Resten in äquatorialer Stellung günstiger wird.

In Übereinstimmung damit sind die zentralen Vierringe von $(\text{CH}_3)_5\text{Al}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [20] und Hexacyclopropyldialuminium [21] ebenfalls nicht mehr planar, im Gegensatz zu den planaren Systemen $[(\text{CH}_3)_2\text{InN}(\text{CH}_3)_2]_2$ [22] und $[(\text{CH}_3)_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$ [23].

Reaktivität

Mit den Lewis-Basen Trimethylamin und Trimethylphosphan setzt sich I bereits bei Raumtemperatur quantitativ um unter Bildung der entsprechenden Lewis-Säure-Base-Addukte nach

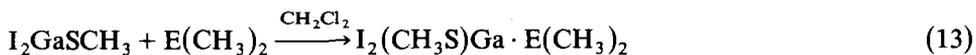


(E = N, P)

Die Reaktion verläuft dabei exotherm; als Lösungsmittel eignen sich sowohl aromatische als auch chlorierte Kohlenwasserstoffe.

Die Addukte sind farblose, kristalline Feststoffe, die sich gut in chlorierten Kohlenwasserstoffen lösen. Aus ihren Lösungen lassen sie sich mit unpolaren Lösungsmitteln, wie n-Hexan, ausfällen.

Bei den analogen Umsetzungen mit Lewis-Basen der VI. Hauptgruppe lassen die in situ vermessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren darauf schliessen, dass ebenfalls nach



(E = O, S)

bzw.



die entsprechenden Addukte gebildet werden, doch können selbst unter schonenden Bedingungen diese Komplexe nicht isoliert werden, man erhält vielmehr quantitativ die Edukte zurück.

Diese Ergebnisse stimmen mit der Stabilität der Addukte von Triorganylgallanen mit Donorverbindungen der V. und VI. Hauptgruppe [24–26], die in der Reihe $\text{N} > \text{P} > \text{O} > \text{S}$ stark abnimmt, überein.

Lässt man auf I bei Raumtemperatur Methyljodid einwirken, so tritt nur sehr zögernd eine Reaktion ein; erst beim Kochen unter Rückfluss kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein weiteres Signal mit geringer Intensität gefunden werden, dessen chemische Verschiebung exakt mit der des Galliumtriiodid-Dimethylsulfid-Addukts, das unabhängig davon über die doppelte Umsetzung von Galliumtriiodid mit Dimethylsulfid erhalten werden konnte, übereinstimmt (Tab. 1). Belässt man die Reaktionsmischung über einen längeren Zeitraum unter diesen Bedingungen, nimmt die Intensität dieses Signals ständig zu, gleichzeitig scheidet sich ein farbloses Öl ab, das beim Abkühlen als farbloser Feststoff kristallisiert. Die Elementaranalyse der in organischen Lösungsmitteln wie CS_2 , chlorierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen vollkommen unlöslichen Substanz legt den Schluss nahe, dass es sich um das Trimethylsulfoniumtetraiodogallat handelt. Den Reaktionsverlauf, der zu dieser Verbindung führt, kann man sich wie folgt vorstellen.

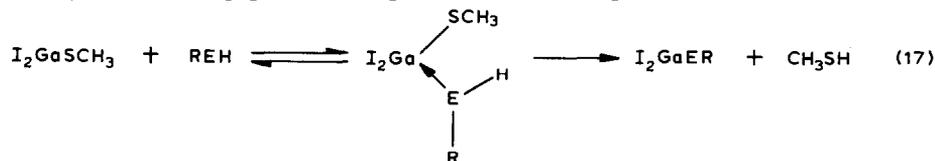


und anschliessend



Dieser Reaktionsverlauf wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass $\text{I}_3\text{Ga} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ ebenfalls mit Methyljodid nach Gl. 16 reagiert.

Die Reaktion von I mit Thiolen und Selenolen verläuft unter Austausch des Methylthiolatrests gegen den entsprechenden Chalkogenolatrest nach



(E = S, R = C_2H_5 , n- C_3H_7 , i- C_3H_7 ;

E = Se, R = C_2H_5)

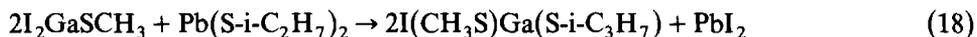
Als Lösungsmittel eignet sich Benzen. Die intermediär gebildeten Addukte sind in Lösung stabil und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbar. Sie lassen sich jedoch selbst unter schonenden Bedingungen nicht isolieren, sondern zerfallen bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Methanthiol und Bildung der entsprechenden Diiodgalliumchalkogenolate.

Die Reaktionen mit Thiolen verlaufen in 1 : 1-Ansätzen zunächst unvollständig, erst ein Überschuss Thiol führt zu einheitlichen Produkten, d.h. zum vollständigen Austausch des Thiolatrests. Dagegen ist bei der entsprechenden Umsetzung mit Ethanselenol der Austausch bereits im 1 : 1-Ansatz vollständig.

Interessant ist nun in diesem Zusammenhang, dass unter den gleichen Bedingungen die Reaktionen mit Alkoholen zwar zu den Addukten führen, die sowohl $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbar als auch als Öle isolierbar sind, doch lässt sich selbst bei einem Alkoholüberschuss der Austausch nicht erreichen. Erst wenn die Umsetzung in siedendem Alkohol durchgeführt wird, kann ein Austausch des Thiolatrests erzwungen werden, dabei wird dann allerdings gleichzeitig ein Iodid durch eine Alkoxygruppe substituiert, was zu Iodbis(methoxy)gallan führt. Als weiteres Produkt kann Diiod(methoxy)gallan · Methanol gefunden werden.

Aus diesen Resultaten lässt sich schliessen, dass die Reaktivität von Galliumverbindungen gegen Chalkogenole in der Reihe $\text{O} < \text{S} < \text{Se}$ zunimmt, was auch bei der Reaktion von Galliumhalogeniden gegen Chalkogenole beobachtet werden kann [7,8].

Die Umsetzung von I mit Bleibis(i-propanthiolat) im molaren Ansatz 2 : 1 führt zum dreifach verschieden substituierten Iod(methylthio)(i-propylthio)gallan nach



Auch in dieser Verbindung lässt sich der Methylthiolatrest austauschen, wie am Beispiel der Umsetzung mit i-Propanthiolat gefunden werden konnte.



Doch muss auch hier ein Überschuss an Thiol eingesetzt werden, um einen quantitativen Austausch zu erreichen.

Spektroskopische Betrachtungen

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der isolierten Verbindungen sind in Tab. 1 aufgeführt. Auf die Besonderheiten der Spektren der Diiod(alkylthio)gallane wurde bereits an anderer Stelle [1–3] und bei der Diskussion der Struktur ausführlich hingewiesen. Das gleiche Verhalten zeigt auch Diiod(ethylseleno)gallan: Beim Lösen der Substanz findet man zunächst zwei sich überlagernde breite Triplets für die CH_3 -Protonen und zwei sich überlagernde breite Quartetts für die SCH_2 -Protonen. Nach 48 h in Lösung zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jeweils nur noch ein Triplett und ein Quartett mit scharfen Linien.

Die in situ vermessenen Spektren der Addukte von I mit Ethanthiol und Ethanselenol zeigen jeweils eine Tieffeldverschiebung der Signale der SH- bzw. SeH-Protonen, wobei das SeH-Proton eine wesentlich stärkere Verschiebung zeigt (1.69 ppm!) als das SH-Proton. Beide Protonensignale zeigen darüber hinaus keine Kopplung mit den Methylenprotonen mehr. Auch bei den 1 : 1-Ansätzen von I mit Methanol

Experimentelles

IR-Spektren wurden als Nujolverreibung oder direkt als Film auf CsI-Platten am Gerät Perkin-Elmer 283 und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren am Gerät Varian T 60 aufgenommen. Die Zersetzungspunkte wurden am Gerät Du Pont 990 Thermal Analyser, die C,H,N-Analysen am Gerät Carlo Erba 1106, Schwefel und Iod nach Schöniger [33] und Gallium komplexometrisch [34] bestimmt. Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. Galliumtriiodid [35] und Bleibis(methanthiolat) [36] wurden nach den in der Literatur bekannten, Diiod(methylthio)gallan (I) nach [4] dargestellt. Tabelle 3 fasst die analytischen Daten der Verbindungen zusammen.

Diiod(methylthio)gallan · Trimethylamin (III). In eine Lösung von 1.56 g (4.21 mmol) Diiod(methylthio)gallan (I) in 50 ml Methylenchlorid wird 10 min Trimethylamin eingeleitet, dabei ist eine leichte Wärmetönung zu beobachten. Es wird noch 30 min gerührt und filtriert. Die Lösung wird eingeengt und mit n-Hexan versetzt, dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Produkt farblos, kristallin.

Diiod(methylthio)gallan · Trimethylphosphan (IV). Zu einer Lösung von 1.19 g (3.21 mmol) I in 20 ml Benzen wird langsam unter Rühren eine Lösung von 0.540 ml (5.20 mmol) Trimethylphosphan in 20 ml Benzen getropft. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei III. Produkt farblos, kristallin.

Diiod(methylthio)gallan · Dimethylether (V). Darstellung wie bei III aus 1.56 g (4.21 mmol) I und Dimethylether. Bei der Aufarbeitung erhält man die Edukte zurück.

Diiod(methylthio)gallan · Dimethylsulfid (VI). Darstellung wie bei IV in Methylenchlorid aus 1.11 g (3.00 mmol) I und 0.220 ml (3.00 mmol) Dimethylsulfid. Beim Aufarbeiten erhält man die Edukte zurück.

Diiod(methylthio)gallan · Dimethyldisulfid (VII). Darstellung und Aufarbeitung wie bei VI. Ansatz: 1.90 g (5.13 mmol) I und 0.450 ml (5.13 mmol) Dimethyldisulfid. Bei der Aufarbeitung erhält man die Edukte zurück.

Galliumtriiodid · Dimethylsulfid (VIII). Eine Suspension von 0.676 g (1.50 mmol) Galliumtriiodid (II) in 15 ml Benzen wird mit 0.100 ml (1.50 mmol) Dimethylsulfid versetzt, dabei bildet sich eine klare Lösung, die eingeengt und mit n-Hexan versetzt wird. Der dabei anfallende blassgelbe Feststoff wird abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und getrocknet.

Trimethylsulfoniumtetraiodogallat (IX). (a) Eine Lösung von 1.56 g (4.21 mmol) I in 15 ml Benzen wird mit 0.530 ml (8.51 mmol) Methyljodid versetzt und 5 h unter Rückfluss gekocht; dabei scheidet sich ein farbloses Öl ab, das beim Abkühlen kristallisiert. Es wird abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und getrocknet. Produkt farblos, kristallin.

(b) Eine Lösung von 2.60 g (5.07 mmol) VIII in 20 ml Benzen wird mit 3.00 ml (48.2 mmol) Methyljodid versetzt und 1 h unter Rückfluss gekocht; dabei scheidet sich ein farbloser Feststoff ab, der wie unter (a) aufgearbeitet wird. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich; Leitfähigkeit (CH_3NO_2): $81 \text{ cm}^3 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Diiod(ethylthio)gallan (X). Zu einer Lösung von 2.09 g (5.64 mmol) I in 30 ml Benzen werden 0.350 g (5.64 mmol) Ethanthiol gegeben. Anschliessend wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel abgezogen. Das anfallende Produkt wird erneut in Benzen gelöst und mit 1.00 g (16.1 mmol) Ethanthiol versetzt.

Anschliessend wird das Lösungsmittel abgezogen, in wenig Benzen aufgenommen und mit n-Hexan ausgefällt. Aufarbeitung wie bei IX. Produkt farbloser Feststoff.

Diiod(propylthio)gallan (XI). Darstellung und Aufarbeitung wie bei X. Ansatz: 1.93 g (5.21 mmol) I und zweimal je 0.762 g (10.0 mmol) Propanthiol. Produkt farbloser Feststoff.

Diiod(i-propylthio)gallan (XII). Darstellung und Aufarbeitung wie bei X. Ansatz: 1.79 g (4.83 mmol) I und zweimal je 0.700 g (9.19 mmol) i-Propanthiol. Produkt farbloser Feststoff.

Diiod(ethylseleno)gallan (XIII). Darstellung und Aufarbeitung wie bei IV. Ansatz: 1.93 g (5.21 mmol) I und 0.568 g (5.21 mmol) Ethanselenol. Produkt farblos, kristallin.

TABELLE 3

DATEN ZU DEN VERBINDUNGEN

| Verb. | Summenformel | Zers. Punkt (°C) | Ausb. (%) | Analyse (Gef. (ber.) (%)) | | | | | |
|-------|--|---------------------------------|-----------|---|----------------|----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------------|
| | | | | C | H | N | Ga | I | S |
| III | C ₄ H ₁₂ NGaI ₂ S (429.7) | 167 | 56 | 11.1 (11.18) | 3.00 (2.81) | 3.30 (3.26) | 16.7 (16.22) | 59.2 (59.06) | 7.71 (7.46) |
| IV | C ₄ H ₁₂ GaI ₂ PS (446.7) | 56 | 64 | 10.6 (10.75) | 2.56 (2.71) | – | 15.4 (15.61) | 55.9 (56.82) | 7.33 (7.18) |
| V | C ₃ H ₉ GaI ₂ OS (416.7) | nicht isolierbar | | | | | | | |
| VI | C ₃ H ₉ GaI ₂ S ₂ (432.7) | nicht isolierbar | | | | | | | |
| VII | C ₃ H ₉ GaI ₂ S ₃ (464.8) | nicht isolierbar | | | | | | | |
| VIII | C ₂ H ₆ GaI ₃ S (512.6) | 62 | 92 | 4.65 (4.69) | 1.16 (1.18) | – | 13.7 (13.60) | 74.3 (74.28) | 6.33 (6.26) |
| IX | C ₃ H ₉ GaI ₄ S (654.5) | IXa: 124 | 97 | 5.68 | 1.33 | – | 10.2 | 78.4 | 4.79 |
| | | IXb: 125 | 95 | 5.49 (5.51) | 1.35 (1.39) | – | 10.3 (10.65) | 78.1 (77.59) | 4.83 (4.90) |
| X | C ₂ H ₅ GaI ₂ S (384.6) | 79 | 72 | 6.36 (6.24) | 1.29 (1.31) | – | 18.3 (18.13) | ^a | ^a |
| XI | C ₃ H ₇ GaI ₂ S (398.7) | 53 | 73 | 9.21 (9.04) | 1.77 (1.77) | – | 17.7 (17.49) | 63.4 (63.66) | 8.31 (8.04) |
| XII | i-C ₃ H ₇ GaI ₂ S (398.7) | 81 | 77 | 9.09 (9.04) | 1.71 (1.77) | – | 17.3 (17.49) | 63.9 (63.66) | 8.10 (8.04) |
| XIII | C ₂ H ₅ GaI ₂ Se (431.5) | 109 | 94 | 5.64 (5.57) | 1.09 (1.17) | – | 15.8 (16.16) | 58.4 (58.81) | ^a (18.30) ^b |
| XIV | C ₂ H ₇ GaI ₂ OS (402.7) | – | 100 | 6.25 (5.97) | 1.78 (1.75) | – | 17.4 (17.32) | 63.4 (63.03) | ^a (7.96) |
| XV | C ₂ H ₆ GaIO ₂ (258.7) | 213 | 38 | 9.32 (9.29) | 2.32 (2.34) | – | 25.6 (26.95) | 50.0 (49.06) | ^a (13.37) ^c |
| XVI | C ₂ H ₇ GaI ₂ O ₂ (386.6) | 59 | 51 | 6.13 (6.21) | 1.68 (1.83) | – | 19.0 (18.03) | 65.7 (65.65) | ^a (8.28) ^c |
| XVII | C ₃ H ₉ GaI ₂ OS (416.7) | – | 100 | 8.95 (8.95) | 2.16 (2.18) | – | 16.4 (16.73) | 61.5 (60.91) | 7.71 (7.69) |
| XVIII | C ₄ H ₁₀ GaIS ₂ (318.9) | Verbindung wurde nicht isoliert | | | | | | | |
| XIX | C ₆ H ₁₄ GaIS ₂ (364.9) | – | 100 | 20.413.93– 19.736.318.1 (20.77)(4.07)– (20.10)(36.58)(18.48) | | | | | |

^a Wurde nicht bestimmt. ^b Se. ^c O.

Diiod(methylthio)gallan · Methanol (XIV). Zu einer Lösung von 1.93 g (5.21 mmol) I in 20 ml Methylenchlorid werden langsam unter Rühren 0.167 g (5.21 mmol) Methanol in 10 ml Methylenchlorid getropft. Anschliessend wird noch 30 min gerührt und das Lösungsmittel abgezogen. Es verbleibt ein farbloses Öl, das beim Rühren in n-Hexan in I und Methanol zerfällt.

Iodbis(methoxy)gallan (XV) und Diiod(methoxy)gallan · Methanol (XVI). 2.50 g (6.75 mmol) I werden in 50 ml Methanol gelöst, Anschliessend wird 5 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen wird eingengt, dabei fällt ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Produkt farbloser Feststoff. Die überstehende Lösung wird vollständig eingengt, mit Benzen versetzt und erneut eingengt; dabei bildet sich ein Öl, das im Hochvakuum getrocknet wird. Produkt farbloses Öl.

Diiod(methylthio)gallan · Ethanol (XVII). Darstellung und Aufarbeitung wie in XIV. Ansatz: 1.93 g (5.21 mmol) I und 0.240 g (5.21 mmol) Ethanol. Produkt farbloses Öl, das beim Rühren in n-Hexan in I und Ethanol zerfällt.

Iod(methylthio)(i-propylthio)gallan (XVIII). Zu einer Lösung von 1.56 g (4.21 mmol) I in 30 ml Benzen werden 0.752 g (2.10 mmol) Bleibis(i-propanthiolat) gegeben. Die Suspension wird 1 h unter Rückfluss gekocht, das Bleidiiodid abfiltriert. Die verbleibende Lösung wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht und sofort weiterverarbeitet.

Iodbis(i-propylthio)gallan (XIX). Die bei XVIII anfallende Lösung wird mit 1.19 g (15.6 mmol) i-Propanthiol versetzt und 3 h unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgezogen, dabei fällt ein farbloses Öl an, das im Hochvakuum getrocknet wird.

Dank

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt danken wir für die Ermöglichung dieser Arbeiten, Herrn Lothar Richter für die Mitarbeit bei vielen präparativen Arbeiten. Unser besonderer Dank gilt Herrn Dr. Ch. Burschka für die Bestimmung und die Diskussion der Struktur. Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 G.G. Hoffmann, Chem. Ber., 116 (1983) 3858.
- 2 G.G. Hoffmann, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 352.
- 3 G.G. Hoffmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 514 (1984) 196.
- 4 G.G. Hoffmann, Chem. Ber., 118 (1985) 1655.
- 5 G.G. Hoffmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 524 (1985) 193.
- 6 G.G. Hoffmann und Ch. Burschka, Angew. Chem., (1985) im Druck.
- 7 G.G. Hoffmann, Inorg. Chim. Acta, 90 (1984) L45.
- 8 G.G. Hoffmann, Chem. Ber., 118 (1985) 3320.
- 9 G.G. Hoffmann und H. Meixner, Z. Anorg. Allg. Chem., 523 (1985) 121.
- 10 A. Boardman, S.E. Jeffs, R.W.H. Small und I.J. Worrall, Inorg. Chim. Acta, 90 (1985) L39.
- 11 W. Siebert und A. Ospici, Chem., Ber., 105 (1972) 454.
- 12 W. Siebert, F.R. Rittig und M. Schmidt, J. Organomet. Chem., 22 (1970) 511.
- 13 H. Block, Dissertation, Universität Würzburg, 1968.
- 14 G.G. Hoffmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 15 W. Siebert und K. Sommer in Gmelin Handbuch d. Anorg. Chem. Erg.-Werk z. 8. Aufl. Bd. 19, Teil 3, S. 33.

- 16 G.G. Hoffmann und Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 229.
- 17 G.G. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 189.
- 18 Die Strukturparameter können auf Wunsch bei Herrn Dr. Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, 8700 Würzburg, angefordert werden.
- 19 J.F. Malone und W.S. Mc Donald, *Chem. Commun.*, (1970) 280.
- 20 V.R. Magnuson und G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2544.
- 21 J.W. Moore, D.A. Sanders, P.A. Scherr, M.D. Glick und J.P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1035.
- 22 K. Mertz, W. Schwarz, B. Eberwein, J. Weidlein, H. Hess und H.D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 429 (1977) 99.
- 23 H. Hess, A. Hinderer und S. Steinhauser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 377 (1970) 1.
- 24 G.E. Coates, *J. Chem. Soc.*, (1951) 2003.
- 25 L.G. Stevens, B. Park und J.P. Oliver, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 97.
- 26 A. Leib, M.T. Emerson und J.P. Oliver, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1825.
- 27 G.G. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 335.
- 28 D.M. Adams und R.G. Churchill, *J. Chem. Soc., A* (1970) 697.
- 29 E. Chemouni, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 (1971) 2325.
- 30 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 386 (1971) 129.
- 31 G.E. Coates und R.N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1295.
- 32 J.R. Beattie, T. Gilson und G.A. Ozin, *J. Chem. Soc., A* (1968) 813.
- 33 W. Schöniger, *Mikrochim. Acta*, (1956) 869.
- 34 *Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex*, E. Merck, Darmstadt.
- 35 F. Kutek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 1875 (*Chem. Abstr.*, 65 (1966) 10098a).
- 36 P. Borgstrom, L.M. Ellis Jr. und E.E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 36.