

Dihalogen(organylthio)alane, Darstellung und Eigenschaften

Gerhard G. Hoffmann*

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

(Eingegangen den 21. April 1987)

Abstract

The reactions of the aluminium halides AlCl_3 , AlBr_3 , and AlI_3 (I, II, III) with the trimethylsilylorganylsulfides $(\text{CH}_3)_3\text{SiSCH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$, and $(\text{CH}_3)_3\text{SiSPh}$ (IV, V, VI), as well as the lead bis(thiolates) $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Pb}(\text{S-i-C}_3\text{H}_7)_2$, and $\text{Pb}(\text{SPh})_2$ (XV, XVI, XVII, XVIII) and the redox reactions between III and the organic disulfides CH_3SSCH_3 and PhSSPh (XXIX, XXX) have been investigated. In benzene solution the reactions of I, II and III with IV, V and VI yield the 1:1 adducts, the aluminium trihalide · trimethylsilylorganylsulfides VII–XIV. By heating under vacuum these adducts form the corresponding organylthioaluminium dihalides. These compounds are obtained as well by the reaction of I, II, and III with XV, XVI, XVII and XVIII. The redox reactions between III and the disulfides XXIX and XXX also lead to the corresponding organylthioaluminium diiodides.

The spectra and some physical and chemical properties of the new compounds are described.

Zusammenfassung

Die Reaktionen der Aluminiumtrihalogenide I–III mit den Trimethylsilylorganylsulfiden IV–VI sowie den Bleibis(thiolaten) XV–XVIII und die Redox-Reaktionen zwischen III und den organischen Disulfiden XXIX und XXX wurden untersucht. In benzolischer Lösung führen die Reaktionen von I–III mit IV–VI zu den 1:1-Addukten, den Aluminiumtrihalogenid · Trimethylorganylsulfiden VII–XIV. Werden diese Addukte im Hochvakuum erhitzt, bilden sich die entsprechenden Dihalogen(organylthio)alane. Diese Verbindungen werden auch bei der Reaktion von I–III mit den Bleibis(thiolaten) XV–XVIII gebildet. Die Redox-Reaktionen zwischen III und den Disulfiden XXIX und XXX führen ebenfalls zu den Diiod(organylthio)alanen.

Spektren sowie einige physikalische und chemische Eigenschaften der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

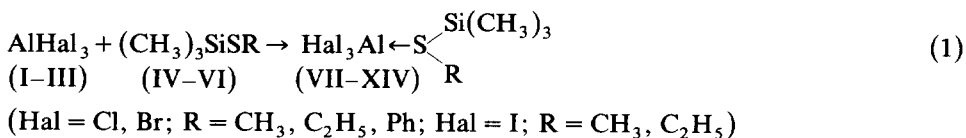
Einleitung

Aus der Substanzklasse der Aluminiumthiolate sind in der Literatur bisher nur die Diorganyl(organylthio)alane, R_2AlSR' [1–16], die Organyldi(organylthio)alane, $Al(SR')_2$ [1,2,17] sowie die Tri(organylthio)alane $Al(SR)_3$ [1,2,18–20] bekannt und näher untersucht. Dagegen sind Dihalogen(organylthio)alane, Hal_2AlSR nicht beschrieben.

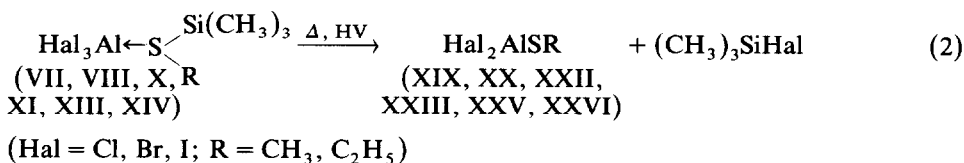
Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Galliumthiolate [21–36] scheint es durchaus sinnvoll, Vergleiche zu den entsprechenden Aluminiumthiolaten zu ziehen. Im folgenden sollen die ersten Vertreter der Dihalogen(organylthio)alane vorgestellt werden.

Darstellungsmethoden

Zur Darstellung dieser Verbindungen eignen sich im wesentlichen die gleichen Verfahren, wie sie auch zur Synthese der entsprechenden Verbindungen des Galliums [21–25] herangezogen wurden. Dabei findet man durchaus zum Teil erhebliche Unterschiede in der Reaktivität der Ausgangsverbindungen. So reagieren die Aluminiumtrihalogenide I–III mit den Trimethylsilylorganylsulfiden IV–VI selbst in siedendem Benzol als Lösungsmittel zunächst nur unter Bildung der einfachen 1 : 1-Anlagerungsverbindungen, den Aluminiumtrihalogenid · Trimethylsilylorganylsulfiden VII–XIV nach



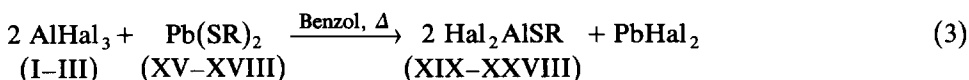
Bei dieser Umsetzung ändert selbst ein grosser Überschuss an Trimethylsilylorganylsulfid nichts am Reaktionsverlauf, eine Weiterreaktion zu den entsprechenden Dihalogen(organylthio)alanen lässt sich in Lösung nicht erreichen. Unter schonenden Bedingungen lassen sich die Addukte sogar als farblose Öle isolieren. Diese Öle können jedoch auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destilliert werden. Erhitzt man nämlich die Addukte im Hochvakuum, dann zersetzen sie sich und man findet nahezu quantitativ die Dihalogen(organylthio)alane im Reaktionsrückstand. Als Destillat lässt sich das entsprechende Trimethylhalogensilan gewinnen nach



Bemerkenswert scheint in diesem Zusammenhang die Tatsache, dass Galliumtrichlorid und -bromid bereits in Lösung und bei Raumtemperatur mit den Trimethylsilylorganylsulfiden unter Abspaltung von Trimethylhalogensilan reagieren. Eine ähnlich herabgesetzte Reaktivität wie die Aluminiumtrihalogenide zeigt nur Galliumtriiodid. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann mit der

schlechten Bildungstendenz von Trimethyliodsilan gegeben werden [21,36]. Die Bindungsenergien der Gallium-Iod-Bindung und der Silicium-Iod-Bindung sind in einer vergleichbaren Grössenordnung von ca. 235 kJ/mol [37]. Vergleicht man nun die Bindungsenergien der Aluminium-Halogen-Bindungen [37,38] mit denen der Silicium-Halogen-Bindungen [37], dann findet man, dass hier alle drei Silicium-Halogen-Bindungen um ca. 50 kJ/mol energieärmer sind als die jeweiligen Aluminium-Halogen-Bindungen, so dass für die Triebkraft dieser Reaktionen hauptsächlich der Gewinn an Bindungsenergie bei der Ausbildung der Aluminium-Schwefel-Bindung ausschlaggebend sein dürfte.

Als zweite und zugleich bessere Darstellungsmethode bietet sich die doppelte Umsetzung zwischen den Aluminiumhalogeniden I–III und den Bleibis(thiolaten) XV–XVIII an. Die Umsetzungen verlaufen im molaren Verhältnis 2/1 in heterogener Reaktion in siedendem Benzol glatt nach

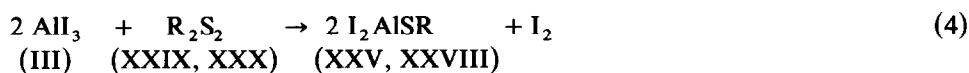


(Hal = Cl, Br; R = CH₃, C₂H₅, Ph; Hal = I; R = CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, Ph)

unter Bildung des jeweiligen Bleidihalogenids und der Dihalogen(organylthio)alane XIX–XXVIII. Die Reaktion kann bei den Umsetzungen von Aluminiumchlorid bzw. -bromid sehr bequem an der von gelb nach farblos wechselnden Farbe der Reaktionsmischung verfolgt werden. Die Reaktionsprodukte lassen sich durch Abfiltrieren der Bleihalogenide sehr leicht trennen, da alle Aluminiumthiolate gut in Lösung gehalten werden können. Die Ausbeuten der Thioalane liegen jeweils um 90%.

Im Gegensatz zu den analogen Reaktionen der Galliumtrihalogenide, die bereits meist bei Raumtemperatur quantitativ ablaufen [22], muss bei den Umsetzungen der Aluminiumhalogenide unter Rückfluss gekocht werden, um gute Ausbeuten zu erreichen. Als Grund können hierfür die im Vergleich zu den Bindungsenergien der Gallium-Halogen-Bindungen um ca. 60 kJ/mol stärkeren Bindungsenergien der Aluminium-Halogen-Bindungen diskutiert werden [37,38].

Speziell zur Darstellung von Diiod(organylthio)alanen eignet sich auch die Redox-Reaktion zwischen Aluminiumtriiodid (III) und den organischen Disulfiden (CH₃)₂S₂ (XXIX) und Ph₂S₂ (XXX) in Benzol als Lösungsmittel. Die Umsetzungen führen dabei auch bei Änderung der Stöchiometrie von 2/1 bis 2/3 (III/XXIX oder XXX) immer ausschliesslich zu den Diiod(organylthio)alanen nach der Summengleichung



(R = CH₃, Ph)

Temperaturerhöhung sowie Verlängerung der Reaktionszeit ändern dabei nichts am Reaktionsverlauf, es werden, wie dies auch bei den analogen Umsetzungen von Galliumtriiodid mit den organischen Disulfiden beobachtet werden konnte [23], keine Di- bzw. Trithiommetallane gebildet.

Die Basizität des Disulfids übt auch hier einen starken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, denn das stärker nucleophile XXIX reagiert wesentlich rascher als XXX.

Die Einwirkung von Alkanthiolen auf Aluminiumhalogenide führt nicht zu den entsprechenden Dihalogen(organylthio)alanen. Wie Untersuchungen an diesen Systemen gezeigt haben [26], bleiben diese Reaktionen auf der Stufe der 1:1-Anlagerungsverbindungen stehen nach



(Hal = Cl, Br, I; R = alkyl)

Eigenschaften

Alle Aluminiumtrihalogenid · Trimethylsilylorganylsulfide sind farblose Öle, die in aromatischen sowie chlorierten Kohlenwasserstoffen und CS₂ sehr gut löslich sind. Sie lassen sich bei tiefen Temperaturen über längere Zeit unzersetzt aufbewahren, bei höheren Temperaturen setzt zunehmend Zersetzung ein.

Die Dichlor(organylthio)- bzw. Dibrom(organylthio)alane sind farblose Feststoffe, die sich gut in aromatischen sowie chlorierten Kohlenwasserstoffen lösen. Aus diesen Lösungen lassen sie sich durch Zugabe von unpolaren Lösungsmitteln, wie n-Pentan, leicht umkristallisieren. Die Diiod(organylthio)alane sind hellgelbe Feststoffe, die sich wie die entsprechenden Dichlor- bzw. Dibrom(organylthio)alane verhalten.

Alle Verbindungen sind extrem feuchtigkeitsempfindlich (sie rauchen an der Luft), darüber hinaus reagieren sie äusserst heftig mit Alkoholen zu nicht näher untersuchten Folgeprodukten.

Spektroskopische Betrachtungen

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren aller Verbindungen sind in Tab. 1 aufgeführt.

Überraschenderweise findet man für die Signale der Alkylthiolatgruppen der 1:1-Addukte in den ¹H-NMR-Spektren keine einheitliche Tendenz. Während die Signale der Methylthiolatgruppen im Vergleich zu dem des ungebundenen Trimethylsilylmethylsulfids nach höherem Feld verschoben sind, liegen die Methylprotonen der Ethylthiolatgruppen bei den Addukten leicht zu tieferem Feld verschoben. Die Signale der Trimethylsilylprotonen der Aluminiumhalogenid · Trimethylsilylalkylsulfide sind alle nach höherem Feld verschoben.

In den ¹H-NMR-Spektren der nach Methode (a) (Zersetzung der Aluminiumtrihalogenid · Trimethylsilylalkylsulfide im Hochvakuum) dargestellten Dichlor- bzw. Dibrom(alkylthio)alane sind zunächst die Signale sehr scharf ausgeprägt und darüber hinaus bei höherem Feld angesiedelt als bei den gleichen Verbindungen, die nach Methode (b) (Umsetzung der Aluminiumhalogenide mit Bleibis(thiolaten)) synthetisiert wurden. Dies deutet darauf hin, dass nach Methode (a) zunächst die monomeren Dihalogen(organylthio)alane gebildet werden, welche mit der Zeit oligomerisieren, was dadurch zum Ausdruck kommt, dass in den ¹H-NMR-Spektren die Signale nach tieferem Feld verschoben werden. Diese Verschiebung wird mit Sicherheit durch eine Entschirmung der Protonen der Alkylgruppen hervorgerufen, was mit einer Verbrückung über die Schwefelatome der Thiolatgruppen hinreichend erklärt werden kann.

Tabelle 1

¹H-NMR-Spektren (Benzol [I]: δ 7.27 ppm; CH₂Cl₂ [II]: δ 5.3 ppm)

Verbin- dung	LM	δ (ppm)	Zuord- nung	Verbin- dung	LM	δ (ppm)	Zuord- nung
VII	I	1.70s	SCH ₃	XIX ^a	I	1.64s	SCH ₃
		0.17s	Si(CH ₃) ₃	XIX ^b	I	2.60s	SCH ₃
VIII	I	2.43q	SCH ₂	XX ^a	I	2.75q	SCH ₂
		1.01t	CH ₃			0.97t	CH ₃
		0.14s	Si(CH ₃) ₃	XX ^b	I	3.37q	SCH ₂
IX	CS ₂ /II	7.60–7.43m	SPh			1.20t	CH ₃
		0.53s	Si(CH ₃) ₃	XXI	CS ₂ /TMS	7.20s	SPh
X	I	1.77s	SCH ₃	XXII ^a	I	1.60s	SCH ₃
		0.17s	Si(CH ₃) ₃	XXII ^b	I	1.79s	SCH ₃
XI	I	2.58q	SCH ₂				
		1.14t	CH ₃	XXIII ^a	I	2.44q	SCH ₂
		0.26s	Si(CH ₃) ₃			0.94t	CH ₃
XII	CS ₂ /II	7.83–7.23s	SPh	XXIII ^b	I	2.76q	SCH ₂
		0.52s	Si(CH ₃) ₃			1.03t	CH ₃
XIII	I	1.60s	SCH ₃	XXIV	CS ₂ /TMS	7.22s	SPh
XIV	I	0.14s	Si(CH ₃) ₃	XXV ^a	I	1.30s	SCH ₃
		2.56q	SCH ₂	XXV ^b	I	1.94s	SCH ₃
		1.03t	CH ₃			1.74s	SCH ₃
				XXV ^c	I	1.94s	SCH ₃
		0.19s	Si(CH ₃) ₃			1.74s	SCH ₃
						1.30s	SCH ₃
				XXVI	I	3.02q	SCH ₂
						2.62q	SCH ₂
						1.17t	CH ₃
						0.89t	CH ₃
				XXVII	I	3.74sep	SCH
						1.10d	CH ₃
				XXVIII	CH ₃ Cl ₂	7.53–7.17m	SPh

^a Unmittelbar nach Darstellung nach Methode (a). ^b Unmittelbar nach der Darstellung nach Methode (b) und (c). ^c Nach ca. 100 h in Lösung.

In den ¹H-NMR-Spektren der nach Methode (b) dargestellten Dichlor(alkylthio)alane sind die Signale im Vergleich zu denen der entsprechenden Galliumverbindungen [21] merklich zu tieferem Feld verschoben; bei den Dibrom(alkylthio)alane und -gallane [21] liegen die Signale dagegen in einem vergleichbaren Frequenzbereich. Darüber hinaus zeigen die Signale aller Dichlor- bzw. Dibrom(alkylthio)alane eine recht grosse Linienbreite, was darauf hindeutet, dass in Lösung Oligomere mit unterschiedlichem Oligomerisierungsgrad gleichzeitig nebeneinander vorliegen und ausserdem sich ständig ineinander umwandeln.

Bei Diiod(methylthio)alan sowie Diiod(ethylthio)alan findet man bei Raumtemperatur unmittelbar nach dem Lösen, wie bei den entsprechenden Galliumverbindungen [21,22,25,30,36], jeweils zwei Signalgruppen (Fig. 1). Für dieses Verhalten

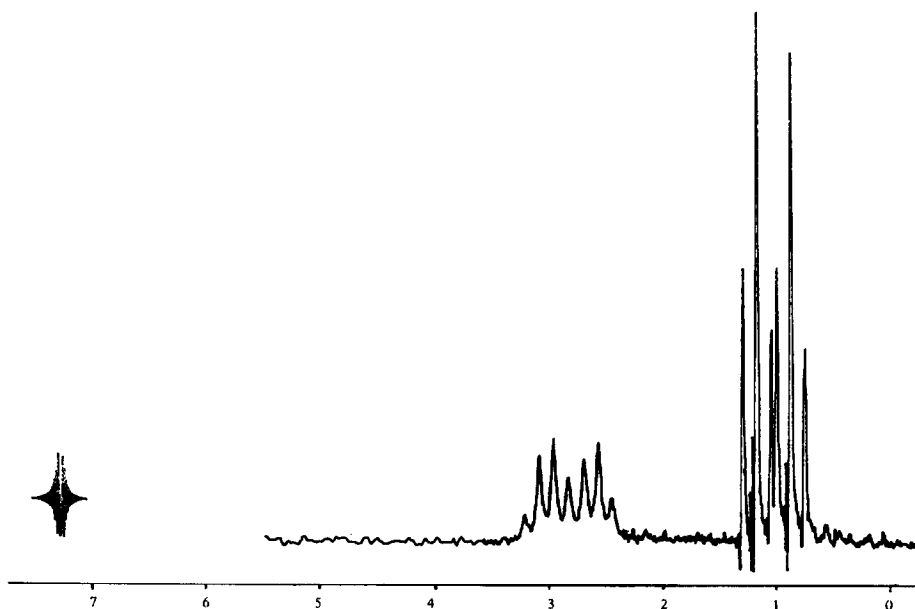


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von Diiod(ethylthio)alan in Benzol bei Raumtemperatur.

können die gleichen Ursachen wie bei den analogen Galliumthiolaten diskutiert werden [21,22,25,30,36]. Zum einen können nämlich in Lösung Oligomere mit unterschiedlichem Oligomerisierungsgrad nebeneinander vorliegen wie z.B. nach

$$3[\text{CH}_3\text{SAlI}_2]_2 \rightleftharpoons 2[\text{CH}_3\text{SAlI}_2]_3 \rightleftharpoons \text{etc.} \quad (6)$$

formuliert werden kann. Zum anderen können in Lösung sowohl schwefel- als auch iodverbrückte Spezies nebeneinander vorliegen, was bei dem geringen Elektronegativitätsunterschied zwischen Iod und Schwefel durchaus zu rechtfertigen wäre. Beide Möglichkeiten schliessen einander keinesfalls aus.

Darüber hinaus zeigt das ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von Diiod(methylthio)alan nach ca. 100 h drei Signale, von welchen dasjenige bei hohem Feld sehr scharf ausgeprägt ist, was darauf hindeutet, dass in Lösung auch das Monomere gebildet wird. Bei der thermischen Zersetzung von Aluminiumtriiodid · Trimethylsilylmethylsulfid bildet sich zunächst offensichtlich ausschliesslich das Monomere, denn im ^1H -NMR-Spektrum tritt nur das scharfe Signal bei hohem Feld auf.

IR-Spektren

Die IR-Spektren der 1:1-Addukte sind im Bereich von 900 bis 200 cm^{-1} in Tab. 2, die IR-Spektren der Dihalogen(organylthio)alane im Bereich von 800 bis 200 cm^{-1} in Tab. 3 aufgelistet.

Auffallend bei allen Verbindungen sind die sehr breiten Schwingungsfrequenzen im Bereich der Metall-Halogen-Valenzschwingungen. Bei den Aluminiumtrihalogenid · Trimethylsilylorganylsulfiden sind ausserdem sehr breite Schwingungsfrequenzen im Bereich der Silicium-Kohlenstoff-Valenzschwingungen zu beobachten.

Bei allen Verbindungen können die antisymmetrischen Kohlenstoff-Schwefel-Valenzschwingungen im Bereich von 660 bis 690 cm^{-1} zugeordnet werden. Dies lässt sich gut mit Werten aus der Literatur [39,40, loc.cit.] in Einklang bringen.

(Fortsetzung s. S. 152)

Tabelle 2

IR-Spektren der Aluminiumhalogenid·Trimethylsilylorganylsulfid-Addukte

VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	ν (cm ⁻¹)
853b	854b	860b	855b	855b	860b	850b	860b	
835b	832s	835b	835b	835sh	840b	835b	840b	
789m	788s	795m	779m	779m	780m			
763s	760s	765m	760m	760s	760b	758b	760b	CSi
		740s			740s			
684s	700w	683s	682m	700m			700m	
670vs	656m	665m	656m	663m	688s	680m	661m	CS
624s	623s	623s	623s	623m	623s	621b	623b	
566b	576m	570b						
638b	538s	540b	–	–	–	–	–	AlCl
501s		510s		530sh	500sh			
474m	486s	470s	497s	498s	490s	460s	480m	SiS
	425s	445s				442m		
–	–	–	439b	439vb	445vb	–	–	AlBr
412b	410b	410b	409s	412s	400b	408b	425vb	AlS
		390b						
		382s		385b	372b			
–	–	–	–	–	–	370vb	370vb	AlI
	363m		370s	370s	365sh	345vs		
326m	327m	335s	–	–	–	–	–	AlCl
	300m			310b	305m	330vs	330sh	
276w	280m	262s			289s		292s	
249m		245s	249s	252s	248s	242m	250m	AlS
–	–	–	232s	233s	232s	–	–	AlBr
224m		235s				222s	230s	
219sh	214w	220s						

Tabelle 3

IR-Spektren der Dihalogen(organylthio)alane

XIX	XX	XXII	XXIII	XXIV	XXV	XXVI	XXVIII	ν (cm ⁻¹)
	794s					793w		
	766s		765s	766s	774b	763s		
725sh		720m	723b	720m	720w	718w	730s	CS
700m	698s							
671s	679s	672s	678s	676s	672s	676m	685s	CS
	626b		600s	620b	631b	620b	625m	
				572m	610sh		607m	
500vb	500vb	–	–	–	–	–	–	AlCl
		460sh	470sh		446s	428sh	443m	
–	–	445s	432vb	443s	–	–	–	AlBr
				385sh		385sh		
–	–	–	–	–	382vb	411s	380b	AlI
				367b		370s		
						350s	350m	
341m	364b	373b	333s	332s	340sh	333s	338m	AlS
310w			307s				250s	
230m	277m			282s	256s	280sh	215s	

Tabelle 4

Daten zu den Aluminiumhalogenid·Trimethylsilylorganylsulfiden und Dihalogen(organylthio)alanen

Verbindung	Summenformel	Methode	Ausbeute (%)	Zers. Punkt (° C)	Analyse (Gef. (ber.) (%))			
					C	H	Al	S
VII	$C_4H_{12}AlCl_3SSi$ (253.6)		100		18.53 (18.94)	4.61 (4.77)	10.9 (10.64)	42.5 (41.93)
VIII	$C_3H_{14}AlCl_3SSi$ (267.6)		100	36	22.06 (22.44)	5.21 (5.27)	10.1 (10.08)	39.8 (39.74)
IX	$C_9H_{14}AlCl_3SSi$ (315.7)		100	31	34.43 (34.24)	4.25 (4.47)	8.41 (8.85)	33.5 (33.69)
X	$C_4H_{12}AlBr_3SSi$ (387.0)		100		12.73 (12.41)	2.97 (3.13)	6.79 (6.97)	61.3 (61.94)
XI	$C_3H_{14}AlBr_3SSi$ (401.0)		100	32	14.61 (14.98)	3.52 (3.52)	7.17 (6.73)	60.5 (59.78)
XII	$C_9H_{14}AlBr_3SSi$ (449.0)		100	28 ^a 115	24.34 (24.07)	3.51 (3.14)	5.50 (6.01)	54.7 (53.38)
XIII	$C_4H_{12}AlI_3SSi$ (528.0)		100	39	9.33 (9.10)	2.31 (2.29)	4.93 (5.11)	72.0 (72.11)
XIV	$C_3H_{14}AlI_3SSi$ (542.0)		100	28	11.02 (11.08)	2.84 (2.60)	5.34 (4.98)	70.6 (70.24)
XIX	CH_3AlCl_2S (145.0)	a b	67 87	109 109	8.17 8.08 (8.28)	2.31 2.02 (2.09)	18.9 17.7 (18.61)	49.3 47.9 (48.91)

XX	$C_2H_5AlCl_2S$ (159.0)	a b	73 83	83 83	15.67 15.02 (15.11)	3.43 2.96 (3.17)	16.3 15.9 (16.97)	44.9 44.3 (44.59)	20.3 20.9 (20.16)
XXI	$C_6H_5AlCl_2S$ (207.0)	b	89		34.37 (34.81)	2.23 (2.43)	12.8 (13.03)	33.9 (34.25)	15.1 (15.49)
XXII	CH_3AlBr_2S (233.9)	a b	67 93	131 129	5.31 5.04 (5.14)	1.27 1.34 (1.29)	11.9 11.5 (11.54)	68.7 68.7 (68.33)	13.1 13.3 (13.71)
XXIII	$C_2H_5AlBr_2S$ (247.9)	a b	69 91	87 88	9.81 9.81 (9.69)	2.21 1.87 (2.03)	10.1 11.5 (10.88)	63.9 65.3 (64.46)	12.7 12.7 (12.93)
XXIV	$C_6H_5AlBr_2S$ (296.0)	b	87	32	24.11 (24.35)	2.00 (1.70)	9.50 (9.12)	54.9 (54.00)	10.3 (10.83)
XXV	CH_3AlI_2S (327.9)	a b c	57 93 79	101 103 103	3.71 3.31 3.99 (3.66)	0.976 0.890 0.880 (0.922)	8.77 9.00 8.03 (8.23)	77.9 78.0 78.1 (77.41)	10.1 9.93 9.73 (9.78)
XXVI	$C_2H_5AlI_2S$ (341.9)	a b	61 89		7.21 7.16 (7.03)	1.57 1.27 (1.47)	7.93 7.11 (7.89)	73.9 75.0 (74.23)	10.3 9.91 (9.38)
XXVII	$C_3H_7AlI_2S$ (355.9)	b			10.73 (10.12)	2.20 (1.98)	6.93 (7.58)	72.0 (71.31)	8.79 (9.01)
XXVIII	$C_6H_5AlI_2S$ (389.9)	b c	71 70	121 121	18.37 18.15 (18.48)	1.31 1.34 (1.29)	7.63 7.01 (6.92)	64.9 65.4 (65.09)	8.71 7.93 (8.22)

^a Schmelzpunkt.

Bei den 1:1-Addukten können die Silicium-Kohlenstoff-Valenzschwingungen bei 760 cm^{-1} , die Silicium-Schwefel-Valenzschwingungen bei 460 bis 490 cm^{-1} diskutiert werden. Die Aluminium-Chlor-Valenzschwingungen können den Frequenzen bei 540 cm^{-1} und 325 bis 335 cm^{-1} , die Aluminium-Brom-Valenzschwingungen denjenigen bei 430 bis 445 cm^{-1} und 230 bis 235 cm^{-1} , die Aluminium-Iod-Valenzschwingungen denjenigen bei 365 bis 375 cm^{-1} beigeordnet werden. Die Aluminium-Schwefel-Valenzschwingungen finden sich bei diesen Addukten in den Frequenzbereichen von 400 bis 425 cm^{-1} sowie 240 bis 255 cm^{-1} .

Bei den Dihalogen(organylthio)alanen können die Aluminium-Chlor-Valenzschwingungen den Frequenzen bei 500 cm^{-1} beigeordnet werden, die Aluminium-Brom-Valenzschwingungen können bei 430 bis 445 cm^{-1} , die Aluminium-Iod-Valenzschwingungen bei 380 bis 412 cm^{-1} diskutiert werden. Die Aluminium-Schwefel-Valenzschwingungen dieser Verbindungen sollten den Frequenzen bei 330 bis 375 cm^{-1} zugeordnet werden.

Diese Angaben lassen sich mit solchen aus der Literatur [17,39,40] sehr gut in Einklang bringen, dürfen allerdings keineswegs überbewertet werden, da sich die verschiedenen Schwingungsfrequenzen in diesem Bereich durchaus überlagern können.

Experimentelles

IR-Spektren wurden als Nujolverreibung [Dihalogen(organylthio)alane] oder direkt als Film (Aluminiumtrihalogenid · Trimethylsilylorganylsulfide) auf CsI-Platten am Gerät Perkin-Elmer 283 und ^1H -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 [41], Chlor und Brom nach Volhardt [42] und Aluminium komplexometrisch [43] bestimmt.

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt.

Die Aluminiumhalogenide wurden nach den in der Literatur [44] beschriebenen Verfahren, die Trimethylsilylorganylsulfide nach [45–49] und die Bleibis(thiolate) nach [50] synthetisiert.

Tabelle 4 fasst die analytischen Daten der Verbindungen zusammen.

Aluminiumtrichlorid · Trimethylsilylmethylsulfid (VII). Zu einer Suspension von 1.45 g (10.88 mmol) Aluminiumtrichlorid (I) in 20 ml Benzol wird eine Lösung von 1.31 g (10.89 mmol) Trimethylsilylmethylsulfid (IV) in 10 ml Benzol getropft und 15 min bei RT gerührt. Dabei bildet sich unter leichter Wärmeentwicklung eine Lösung. Beim schonenden Einengen verbleibt ein farbloses Öl.

Aluminiumtrichlorid · Trimethylsilylethylsulfid (VIII); farbloses Öl. Darstellung und Aufarbeitung wie bei VII aus 1.30 g (9.75 mmol) I und 1.35 g (10.1 mmol) Trimethylsilylethylsulfid (V).

Aluminiumtrichlorid · Trimethylsilylphenylsulfid (IX); farbloses Öl. Darstellung und Aufarbeitung wie bei VII aus 1.17 g (8.78 mmol) I und 1.61 g (8.83 mmol) Trimethylsilylphenylsulfid (VI).

Aluminiumtribromid · Trimethylsilylmethylsulfid (X); farbloses Öl. Darstellung und Aufarbeitung wie bei VII aus 2.13 g (7.99 mmol) Aluminiumbromid (II) und 0.960 g (7.98 mmol) IV.

Aluminiumtribromid · Trimethylsilylethylsulfid (XI); farbloses Öl. Darstellung und Aufarbeitung wie bei VII aus 1.90 g (7.12 mmol) II und 0.960 g (7.15 mmol) V.

Aluminiumtribromid · Trimethylsilylphenylsulfid (XII); farbloser Feststoff. Darstellung und Aufarbeitung wie bei VII aus 1.90 g (7.12 mmol) II und 1.30 g (7.13 mmol) VI.

Aluminiumtriiodid · Trimethylsilylmethylsulfid (XIII); farbloses Öl. Darstellung und Aufarbeitung wie bei VII aus 3.17 g (7.78 mmol) Aluminiumtriiodid (III) und 0.936 g (7.78 mmol) IV.

Aluminiumtriiodid · Trimethylsilylethylsulfid (XIV); farbloses Öl. Darstellung und Aufarbeitung wie bei VII aus 2.15 g (5.27 mmol) III und 0.710 g (5.29 mmol) V.

Dichlor(methylthio)alan (XIX)

(a) *Aus VII.* 3.88 g (15.3 mmol) VII werden 20 h bei 80 °C im Hochvakuum behandelt, dabei bildet sich ein farbloser Feststoff, der in 20 ml Pentan aufgenommen, abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

(b) *Aus I und Bleibis(methanthiolat) (XV).* Zu einer Suspension von 1.20 g (9.00 mmol) I in 50 ml Benzol werden 1.36 g (4.51 mmol) XV gegeben und 2 h unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wird vom Unlöslichen abfiltriert und auf ein kleines Volumen eingeeengt, dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Dichlor(ethylthio)alan (XX); farbloser Feststoff

(a) *Aus VIII.* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XIX (a) aus 4.31 g (16.1 mmol) VIII.

(b) *Aus I und Bleibis(ethanthiolat) (XVI).* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XIX (b) aus 1.30 g (9.75 mmol) I und 1.61 g (4.89 mmol) XVI.

Dichlor(phenylthio)alan (XXI); farbloser Feststoff

(b) *Aus I und Bleibis(thiophenolat) (XVIII).* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XIX (b) aus 1.51 g (11.3 mmol) I und 2.47 g (5.80 mmol) XVIII.

Dibrom(methylthio)alan (XXII); farbloser Feststoff

(a) *Aus X.* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XIX (a) aus 3.08 g (7.96 mmol) X.

(b) *Aus II und XV.* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XIX (b) aus 2.10 g (7.87 mmol) II und 1.19 g (3.95 mmol) XV.

Dibrom(ethylthio)alan (XXIII); farbloser Feststoff

(a) *Aus XI.* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XIX (a) aus 2.85 g (7.11 mmol) XI.

(b) *Aus II und XVI.* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XIX (b) aus 2.30 g (8.62 mmol) II und 1.42 g (4.31 mmol) XVI.

Dibrom(phenylthio)alan (XXIV); farbloser Feststoff

(b) *Aus II und XVIII.* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XIX (b) aus 2.19 g (8.21 mmol) II und 1.75 g (4.11 mmol) XVIII.

Diiod(methylthio)alan (XXV); hellgelber Feststoff

(a) *Aus XIII.* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XIX (a) aus 4.10 g (7.77 mmol) XIII.

(b) *Aus III und XV.* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XIX (b) aus 4.00 g (9.81 mmol) III und 1.48 g (4.91 mmol) XV.

(c) *Aus III und Dimethyldisulfid (XXIX).* Zu einer Suspension von 3.81 g (9.35 mmol) III in 50 ml Benzol werden 0.441 g (4.68 mmol) Dimethyldisulfid in 10 ml Benzol gegeben, dabei bildet sich eine violette Lösung. Nach 15 h wird mit elementarem Quecksilber versetzt und 3 h gerührt, dabei bildet sich eine gelbe Suspension. Es wird vom Unlöslichen abfiltriert und eingengt, dabei fällt ein hellgelber Feststoff aus, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Diiod(ethylthio)alan (XXVI); hellgelber Feststoff

(a) *Aus XIV.* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XIX (a) aus 2.86 g (5.28 mmol) XIV.

(b) *Aus III und XVI.* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XIX (b) aus 2.71 g (6.65 mmol) III und 1.09 g (3.31 mmol) XVI.

Diiod(i-propylthio)alan (XXVII); hellgelber Feststoff

(b) *Aus III und Bleibis(i-propanthiolat) (XVII).* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XIX (b) aus 3.91 g (9.59 mmol) III und 1.72 g (4.81 mmol) XVII.

Diiod(phenylthio)alan (XXVIII); hellgelber Feststoff

(b) *Aus III und XVIII.* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XIX (b) aus 2.10 g (5.15 mmol) III und 1.10 g (2.59 mmol) XVIII.

(c) *Aus III und Diphenyldisulfid (XXX).* Darstellung und Aufarbeitung wie bei XXV (c) aus 3.13 g (7.68 mmol) III und 0.840 g (3.85 mmol) XXX.

Dank

Herrn Prof.Dr.Dr.h.c. Max Schmidt danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeiten, Herrn Lothar Richter für die Mitarbeit bei vielen präparativen Arbeiten. Dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für die grosszügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 K. Kitasaki, A.L. McCloskey und W.G. Woods, U.S. Patent 3 082 234 (1963) (Chem. Abstr. 59 (1963) P 7559 h).
- 2 J.M. Lalancette, Y. Beauregard und M. Bhreur, Can. J. Chem., 48 (1970) 1093.
- 3 V.N. Bochkarev, A.I. Belokon, A.V. Kuchin und S.I. Smogorzhevskii, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trans.), 51 (1981) 1045.
- 4 D.J. Brauer und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 5462.
- 5 E.J. Corey und D.J. Beames, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 5829.
- 6 E.J. Corey und A.P. Kozikowski, Tetrahedron Lett., (1975) 925.
- 7 N. Davidson und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 64 (1942) 316.
- 8 A. Haaland, O. Stokkeland und J. Weidlein, J. Organomet. Chem., 94 (1975) 353.
- 9 T. Hirabayashi, H. Imaeda, K. Itoh, S. Sakai und Y. Ishii, J. Organomet. Chem., 19 (1969) 299.
- 10 H. Jenkner, Ger. Patent 1 031 306 (1958) (Chem. Abstr. 54 (1960) P 17269 q).

- 11 D.B. Malpass, *Spec. Chem.*, 4 (1983) 6.
- 12 K. Maruoka, T. Miyazaki, M. Ando, Y. Matsumura, S. Sakane, K. Hattori und H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2831.
- 13 C.A. Smith und M.G.H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2675.
- 14 H. Tomioka, K. Oshima und H. Nozaki, *Tetrahedron. Lett.*, 23 (1982) 99.
- 15 L.I. Zakharkin und V.V. Gavrilenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1960) 1391 (*Chem. Abstr.* 55 (1961) 361 f).
- 16 K. Maruoka und H. Yamamoto, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 670.
- 17 J.M. Lalancette, Y. Beauregard und M. Bheure, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 2983.
- 18 T. Cohen und R.E. Gapinski, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 4319.
- 19 H. Jenkner, *Ger. Patent* 950 640 (1956) *Chem. Abstr.* 53 (1959) P 2160 c).
- 20 R.E. Leech und J.E. Knap, *U.S. Patent* 2 998 455 (1960) (*Chem. Abstr.* 56 (1962) 2333).
- 21 G.G. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3858.
- 22 G.G. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1655.
- 23 G.G. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 352.
- 24 G.G. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 524 (1985) 185.
- 25 G.G. Hoffmann und P. Resch, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 137.
- 26 G.G. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3320.
- 27 G.G. Hoffmann, *Inorg. Chim. Acta*, 90 (1984) L45.
- 28 G.G. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 187.
- 29 G.G. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 189.
- 30 G.G. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 514 (1984) 196.
- 31 G.G. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1216.
- 32 G.G. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 335.
- 33 G.G. Hoffmann und Ch. Burschka, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 965.
- 34 G.G. Hoffmann und Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 229.
- 35 G.G. Hoffmann und H. Meixner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 523 (1985) 121.
- 36 G.G. Hoffmann, *Phosphorus and Sulfur*, 28 (1986) 167.
- 37 J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Harper International Si Edition, 1983.
- 38 K. Wade und A.J. Banister in J.C. Bailar Jr., H.J. Emeléus, R. Nyholm und A.F. Trotman-Dickenson (Hrsg.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- 39 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1982.
- 40 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981 und dort zitierte Lit..
- 41 W. Schöniger, *Mikrochim. Acta*, (1956) 869.
- 42 G. Jander, K.F. Jahr und H. Knoll, *Massanalyse*, Walter de Gruyter, Berlin 1966.
- 43 *Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex*, E. Merck, Darmstadt.
- 44 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 2, 3. Aufl., Verlag Enke, Stuttgart, 1978, S. 825–827.
- 45 E.W. Abel, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4406.
- 46 E.W. Abel, D.A. Armitage und D.B. Brady, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 131.
- 47 M.E. Peach und H.G. Spinney, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 644.
- 48 K.A. Hooton und A.L. Allred, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 671.
- 49 J.W. Anderson und J.E. Drake, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 1007.
- 50 P. Borgstrom, L.M. Ellis Jr. und E.E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 3649.