

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON PHENYL(DIORGANYLTHIO)- UND TRIORGANYLTHIOGALLANEN AUS TRIPHENYLGALLAN UND THIOLLEN

GERHARD G. HOFFMANN

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

(Eingegangen den 27. Juni 1984)

Summary

Triphenylgallane reacts with alkyl- as well as arylthiols in the molar ratio 1/2 to form the corresponding phenyl(dialkylthio)- and phenyl(diarylthio)gallanes. When a molar ratio of 1/3 is used, the corresponding trialkylthio- and triarylthiogallanes are formed. The spectra and some of the physical and chemical properties of the new compounds are reported. Some reactions of the thiogallanes with trimethylamine as well as I_2 are discussed.

Zusammenfassung

Triphenylgallan reagiert mit Alkyl- bzw. Arylthiolen im molaren Verhältnis 1/2 unter Bildung der entsprechenden Phenyl(dialkylthio)- und Phenyl(diarylthio)gallane. Bei 1/3-Umsetzungen gelangt man zu den Trialkylthio- und Triarylthiogallanen. Spektren sowie einige physikalische und chemische Eigenschaften der neuen Verbindungen werden mitgeteilt. Einige Reaktionen der Thiogallane mit Trimethylamin bzw. I_2 werden diskutiert.

Einleitung

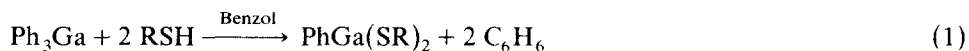
Umsetzungen von Galliumorganyleen mit H-aciden Verbindungen sind ein allgemein anwendbares und darüber hinaus auch gut funktionierendes Reaktionsprinzip [1–38], um die verschiedenartigsten funktionellen Gruppen am Gallium einzuführen. Der Reaktionsablauf ist äusserst einfach und verläuft sehr übersichtlich, da als Nebenprodukte nur Alkane oder Arane anfallen, die sich aus der Reaktionsmischung bequem entfernen lassen. Auf dem Gebiet der Organogallan-Schwefel-Chemie kann dieses Syntheseprinzip ebenfalls mit gutem Erfolg angewandt werden. Bisher sind allerdings nur Reaktionen von Triphenylgallan mit Alkyl- bzw. Arylthiolen im molaren Verhältnis 1/1 ausführlich an anderer Stelle [23,37] diskutiert worden. Dabei konnte unter anderem gezeigt werden, dass die hierbei

anfallenden Monothiogallane überraschenderweise in Lösung einen anderen Aggregationsgrad einnehmen als im Festkörper: Mit Ausnahme der monomeren Diphenyl(phenylthio)- und Diphenyl(benzylthio)gallane liegen diese Thiogallane in benzolischer Lösung trimer vor, während sie in kristalliner Form dimer über Schwefel verbrücken.

In Fortführung der Untersuchungen über Thiogallane sollen hier nun die Reaktionen von Triphenylgallan mit Alkyl- bzw. Arylthiolen im molaren Verhältnis 1/2 bzw. 1/3 vorgestellt werden.

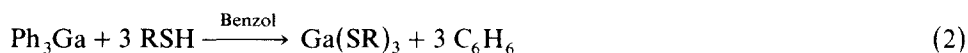
Darstellung und Eigenschaften

Triphenylgallan reagiert bei Raumtemperatur in benzolischer Lösung mit Alkyl- bzw. Arylthiolen sowohl im molaren Verhältnis 1/2 als auch 1/3 rasch in nahezu quantitativen Ausbeuten unter Abspaltung von Benzol nach



(R = C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, Ph, CH₂Ph)

und



(R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, Ph, CH₂Ph)

TABELLE 1

DATEN ZU DEN THIOGALLANEN

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Ausb. (%)	Zers.-P. (°C)	Analyse (Gef. (ber.) (%))			
				C	H	Ga	S
II	C ₁₀ H ₁₅ GaS ₂ (269.1)	95	79	44.6 (44.64)	5.53 (5.62)	25.5 (25.91)	23.9 (23.83)
III	C ₁₂ H ₁₉ GaS ₂ (297.1)	93	155	48.9 (48.51)	6.50 (6.45)	23.5 (23.47)	21.3 (21.58)
IV	C ₁₂ H ₁₉ GaS ₂ (297.1)	97	81	48.1 (48.51)	6.26 (6.45)	24.0 (23.47)	21.7 (21.58)
V	C ₁₈ H ₁₅ GaS ₂ (365.1)	97	204	59.6 (59.20)	3.97 (4.14)	19.2 (19.09)	17.3 (17.56)
VI	C ₂₀ H ₁₉ GaS ₂ (393.2)	98	182	60.7 (61.09)	4.98 (4.87)	17.7 (17.73)	16.9 (16.31)
VII	C ₃ H ₉ GaS ₃ (211.0)	97	60	17.1 (17.08)	4.39 (4.30)	33.4 (33.04)	45.3 (45.58)
VIII	C ₆ H ₁₅ GaS ₃ (253.1)	96	88	28.3 (28.47)	5.86 (5.97)	27.5 (27.55)	38.1 (38.0)
IX	C ₉ H ₂₁ GaS ₃ (295.2)	93	—	36.5 (36.62)	7.12 (7.17)	23.7 (23.62)	32.7 (32.59)
X	C ₉ H ₂₁ GaS ₃ (295.2)	97	209	36.6 (36.62)	7.15 (7.17)	23.0 (23.62)	32.3 (32.59)
XI	C ₁₈ H ₁₅ GaS ₃ (397.2)	99	167	54.0 (54.43)	3.96 (3.81)	18.0 (17.55)	24.1 (24.21)
XII	C ₂₁ H ₂₁ GaS ₃ (439.3)	97	86	57.2 (57.41)	4.66 (4.82)	15.6 (15.87)	21.7 (21.90)

zu den gewünschten Phenyl(diorganylthio)- bzw. Triorganylthiogallanen. Dabei kann eine merkliche Erwärmung der Reaktionsmischung beobachtet werden.

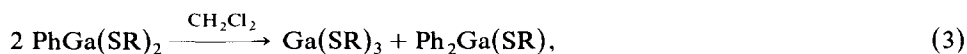
Den Reaktionsablauf kann man sich als zwei bzw. drei sehr rasch nacheinander ablaufende Lewis-Säure-Base-Reaktionen vorstellen, in deren Verlauf die folgenden vierfach koordinierten Zwischenstufen auftreten: $\text{Ph}_3\text{Ga} \cdot \text{RSH}$, $\text{Ph}_2(\text{RS})\text{Ga} \cdot \text{RSH}$ bzw. $\text{Ph}(\text{RS})_2\text{Ga} \cdot \text{RSH}$. Diese Addukte sind unter den angewandten Reaktionsbedingungen extrem instabil und reagieren jeweils sofort zu den Mono-, Bis- bzw. Tristhiogallanen weiter. Bei den ähnlichen Reaktionen von Methylgalliumdiiodid [38] bzw. Galliumtrihalogeniden [39] mit Thiolen konnten diese Zwischenstufen erstmals isoliert und charakterisiert werden.

Phenyl(diethylthio)- bzw. Phenyl(di-n-propylthio)gallan sind farblose Öle, während alle anderen Verbindungen dieser Reihe farblose Feststoffe darstellen. Die Triorganylthiogallane, deren Synthese auch über einige andere Reaktionswege bereits früher gelang, sind an anderer Stelle [40,41] ausführlich behandelt, so dass sich hier eine detaillierte Beschreibung erübrigt. Sämtliche Thiogallane sind äusserst hydrolyseempfindlich; sie lösen sich bereitwillig in chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie Schwefelkohlenstoff. Aus diesen Lösungen lassen sie sich mit n-Hexan leicht ausfällen, soweit es sich dabei um Feststoffe handelt.

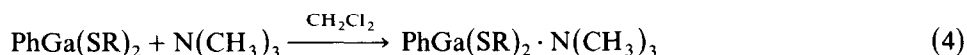
Einige physikalische Eigenschaften sowie die Ausbeuten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Weiterführende Reaktionen

Zur weiteren Charakterisierung wurden einige der Phenyl(diorganylthio)gallane mit Trimethylamin derivatisiert. Dabei konnte mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen leicht bewiesen werden, dass diese Verbindungsklasse keinen Symmetrisierungsreaktionen unterliegt nach



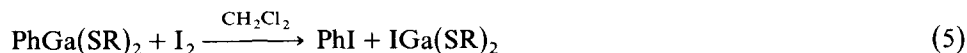
sondern bemerkenswert stabil ist und nach



($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{n-C}_3\text{H}_7$)

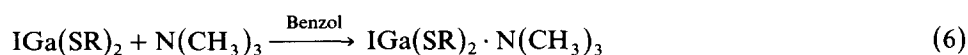
einfach in die Aminaddukte überführt werden kann.

Mit Iod reagieren die Phenyl(diorganylthio)gallane bereitwillig nach



($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{n-C}_3\text{H}_7$)

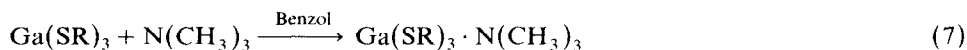
zu den Iod(diorganylthio)gallanen und Phenyliodid (welches leicht $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden kann); mit Trimethylamin ergeben die Gallane nach



($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{n-C}_3\text{H}_7$)

ebenfalls die Aminaddukte. Die aus (5) und (6) erhaltenen Verbindungstypen wurden bereits an anderer Stelle ausführlicher beschrieben [41]. Reaktion (5) stellt eine weitere bequeme Möglichkeit zum Zugang zu den Iod(diorganylthio)gallanen dar.

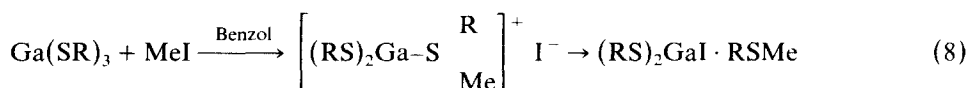
Auch die Triorganylthiogallane lassen sich mit Trimethylamin leicht nach



(R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇)

in ihre Addukte umwandeln; dagegen reagieren sie nicht mit Dimethylether unter Bildung der entsprechenden Etherate; man erhält beim Abziehen des Lösungsmittels vielmehr die Edukte zurück.

Eine Reaktion mit Methyljodid kann ebenfalls nicht beobachtet werden, das Schwefelatom wird nicht quaternisiert, was nach



(R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇)

letztlich zu Thioetheraddukten von Iod(diorganylthio)gallanen führen sollte; auch

TABELLE 2

DATEN ZU DEN FOLGEPRODUKTEN

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Ausb. (%)	Zers.-P. (°C)	Analyse (Gef. (ber.) (%))					
				C	H	N	Ga	S	I
XIII	C ₁₇ H ₂₄ NGaS (344.2)	90	88	59.3 (59.37)	7.13 (7.03)	4.31 (4.07)	20.2 (20.26)	9.37 (9.32)	—
XIV	C ₁₃ H ₂₄ NGaS ₂ (328.2)	87	84	47.3 (47.58)	7.53 (7.37)	4.31 (4.27)	22.3 (21.24)	19.7 (19.54)	—
XV	C ₁₅ H ₂₈ NGaS ₂ (356.2)	89	68	50.5 (50.57)	8.03 (7.92)	4.17 (3.93)	19.2 (19.57)	18.3 (18.00)	—
XVI	C ₆ H ₁₈ NGaS ₃ (270.1)	91	—	27.0 (26.68)	6.51 (6.71)	25.2 (25.81)	4.82 (5.19)	35.1 (35.61)	—
XVII	C ₉ H ₂₄ NGaS ₃ (312.2)	93	67	34.4 (34.62)	7.98 (7.75)	21.5 (22.33)	4.43 (4.49)	30.9 (30.81)	—
XVIII	C ₁₂ H ₃₀ NGaS ₃ (354.3)	90	—	40.8 (40.68)	8.68 (8.54)	3.80 (3.95)	19.2 (19.68)	27.5 (27.15)	—
XIX	C ₄ H ₁₀ GaIS ₂ (318.9)	98	—	15.3 (15.07)	2.98 (3.16)	—	21.7 (21.87)	20.3 (20.13)	40.3 (39.80)
XX	C ₇ H ₁₉ NGaIS ₂ (378.0)	95	—	22.3 (22.24)	5.13 (5.07)	3.89 (3.71)	18.7 (18.45)	16.3 (16.96)	33.6 (33.57)
XXI	C ₆ H ₁₄ GaIS ₂ (346.9)	95	—	20.8 (20.77)	4.31 (4.07)	—	20.3 (20.10)	18.7 (18.48)	36.7 (36.58)
XXII	C ₉ H ₂₃ NGaIS ₂ (406.0)	94	—	26.7 (26.62)	5.83 (5.71)	3.41 (3.45)	17.3 (17.17)	15.9 (15.79)	32.0 (31.25)

hier können beim Abziehen des Lösungsmittels lediglich die Edukte unverändert zurückgewonnen werden.

Die analytischen Daten der Folgeprodukte, soweit sie nicht schon früher [41] beschrieben wurden, finden sich in Tab. 2.

Spektroskopische Betrachtungen

¹H-NMR-Spektren

Von allen Thiolaten konnten die ¹H-NMR-Spektren vermessen werden. In Tab. 3 finden sich die entsprechenden Daten zu den bisher noch nicht beschriebenen Phenyl(diorganylthio)gallanen und in Tab. 4 diejenigen für die Amin-Addukte.

Interessant erscheinen die chemischen Verschiebungen der Trimethylamin-Signale der Addukte XIII, XIV und XVII zueinander; diese deuten darauf hin, dass XIV eine definierte Verbindung und kein Gemisch aus XIII und XVII (entstanden durch Symmetrisierung nach Gl. 3) darstellt.

Überraschend sind auch die sehr unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Trimethylamin-Signale von Verbindung XVII in Benzol und Methylenchlorid.

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Phenyl(diorganylthio)gallane sind in Tab. 5, die der Amin-Addukte in Tab. 6 zusammengestellt. Die hier nicht aufgeführten Verbindungen sind bereits früher [41] beschrieben.

Die antisymmetrischen Kohlenstoff-Schwefel-Schwingungen können bei 740–720 und 685–670 cm⁻¹ zugeordnet werden. Die Gallium-Schwefel-Streckschwingungen sind um 380 (GaS₃), bei 310–280, 240 und 220 cm⁻¹ zu diskutieren, was gut mit in der Literatur angegebenen Werten [9,25] übereinstimmt. Die Gallium-Stickstoff-

TABELLE 3

¹H-NMR-SPEKTREN DER PHENYL(DIORGANYLTHIO)GALLANE (*J* 8 Hz)

Nr.	δ (ppm) ^a	Zuordnung	Lösungsmittel/Standard
II	7.77–7.20 m 2.77 q 1.27 t	Ph SCH ₂ CH ₃	CH ₂ Cl ₂ /CH ₂ Cl ₂
III	7.83–7.23 m 2.77 t 1.63 d von q 0.93 t	Ph SCH ₂ –CH ₂ – CH ₃	CH ₂ Cl ₂ /CH ₂ Cl ₂
IV	7.90–7.27 m 3.47 sep 1.33 d	Ph SCH CH ₃	CH ₂ Cl ₂ /CH ₂ Cl ₂
V	7.43–7.00 m	Ph	CH ₂ Cl ₂ /CH ₂ Cl ₂
VI	7.43–7.00 m 3.80 s	Ph SCH ₂	CS ₂ /TMS

^a Vom jeweiligen Standard auf TMS umgerechnet.

TABELLE 4

¹H-NMR-DATEN DER TRIMETHYLAMINADDUKTE (*J* 7 Hz)

Nr.	δ(ppm) ^a	Zuordnung	Lösungsmittel/Standard
XIII	7.80–7.13 m	Ph	CH ₂ Cl ₂ /CH ₂ Cl ₂
	3.03 s	N(CH ₃) ₃	
	2.33 q	SCH ₂	
	1.17 t	CH ₃	
XIV	7.80–7.17 m	Ph	CH ₂ Cl ₂ /CH ₂ Cl ₂
	3.30 s	N(CH ₃) ₃	
	2.60 q	SCH ₂	
	1.23 t	CH ₃	
XV	7.80–7.13 m	Ph	CH ₂ Cl ₂ /CH ₂ Cl ₂
	3.23 s	N(CH ₃) ₃	
	2.57 t	SCH ₂	
	1.57 d von q	CH ₂	
	0.93 t	CH ₃	
XVI	2.26 s	SCH ₃	Benzol/Benzol
	2.10 s	N(CH ₃) ₃	
XVII	2.93 q	SCH ₂	Benzol/Benzol
	2.06 s	N(CH ₃) ₃	
	1.43 t	CH ₃	
	3.40 s	N(CH ₃) ₃	CH ₂ Cl ₂ /CH ₂ Cl ₂
	2.58 q	SCH ₂	
	1.22 t	CH ₃	
XVIII	2.86 t	SCH ₂	Benzol/Benzol
	2.13 s	N(CH ₃) ₃	
	1.80 d von q	CH ₂	
	1.03 t	CH ₃	

^a Vom jeweiligen Standard auf TMS umgerechnet.

Stretschwingungen können bei 510–495 cm⁻¹ angegeben werden, was ebenfalls gut mit den in der Literatur diskutierten Werten korreliert [20,42].

Experimentelles

IR-Spektren wurden als Nujolverreibung oder direkt als Film 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-Analysen am Gerät Carlo Erba 1106, Schwefel nach Schöniger [43] und Gallium komplexometrisch [44] bestimmt. Alle Arbeiten wurden unter N₂-Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. Triphenylgallan [45] wurde nach dem in der Literatur bekannten Verfahren synthetisiert.

Phenyl(diethylthio)gallan (II). Zu einer Lösung von 1.10 g (3.65 mmol) Triphenylgallan (I) in 20 ml Benzol wird eine Lösung von 0.454 g (7.31 mmol) Ethanthiol in ca. 10 ml Benzol getropft, dabei kann eine leicht exotherme Reaktion beobachtet werden. Es wird noch 30 min gerührt, vom Unlöslichen dekantiert und das Lösungsmittel abgezogen, dabei fällt ein farbloses Öl an, das nicht zur Kristallisation

TABELLE 5

IR-DATEN DER PHENYL(DIORGANYLTHIO)GALLANE (ν (cm⁻¹))

II	III	IV	V	VI	ν
763m	780m	800m	799m	800m	
			745s		
728s	727s	727s	737s	720m	CS
			730sh	710sh	
697s	696s	697s	692s	691s	
676s	675s	670m	685s		CS
662m	662sh	662m			
644b	636m	617m			
569w	590w	605m		561w	GaC
			483m	471w	
451s	450s	449s		445m	
424mb	420mb	430w	428mb		
	384b	392m	388m		
376vb		378m		369mb	
		362m	360m		
	336mb				
292vb	288b	292w	340m	295mb	GaS
258sh	258sh	263m			
240sh		242sh	242w	244m	GaS
		217w			

gebracht werden kann.

Ausbeute: 0.936 g (95.3%) farbloses Öl.

Phenyl(di-n-propylthio)gallan (III). Durchführung und Aufarbeitung wie II. Ansatz: 1.80 g (5.97 mmol) I und 0.911 g (11.95 mmol) n-Propanthiol. Ausbeute: 1.65 g (93.1%) farbloses Öl.

TABELLE 6

IR-DATEN DER AMIN-ADDUKTE (ν (cm⁻¹))

XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	ν
800b		800m				
760w	759m	783m		769w	783m	
733b	729b	731b	736m	720m	720b	CS
702s	699b	701b	691b		700b	
680sh	680sh	675m	675sh		675b	CS
660s	660b	658sh		655s	655sh	
612w						
590m	567m	590w				GaC
538s		540w				
497w	499b	496b	508b	507v	506b	GaN
457b	454s	453s			440m	
445sh			423s	426s	420b	
390sh	398b					
381s	360mb	361mb				
346m	346sh	343sh	331s			
302vb	298vb	305b	380vb	392m	380vb	GaS
280sh	280sh	280sh		285m	290m	
		232w				
	218w	220w	232m	220sh	221m	GaS

Phenyl(di-i-propylthio)gallan (IV). Durchführung und Aufarbeitung wie II. Zunächst fällt ein farbloses Öl an, das langsam kristallisiert. Ansatz: 1.51 g (5.00 mmol) I und 0.761 g (10.0 mmol) i-Propanthiol. Ausbeute: 1.44 g (96.9%) farbloses Öl.

Phenyl(diphenylthio)gallan (V). Durchführung und Aufarbeitung wie II. Beim Abziehen des Lösungsmittels fällt ein farbloser Feststoff an, der mit n-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Ansatz: 1.75 g (5.81 mmol) I und 1.28 g (11.6 mmol) Thiophenol. Ausbeute: 2.06 g (97.1%) farbloses, mikrokristallines Pulver.

Phenyl(dibenzylthio)gallan (VI). Durchführung und Aufarbeitung wie V. Ansatz: 1.79 g (5.95 mmol) I und 1.48 g (11.9 mmol) Benzylthiol. Ausbeute: 2.30 g (98.4%) farbloses, mikrokristallines Pulver.

Tris(methylthio)gallan (VII). In eine Lösung von 1.51 g (5.00 mmol) I in 20 ml Benzol wird langsam über CaCl_2 getrocknetes Methanthiol eingeleitet, wobei eine leichte Wärmetönung beobachtet wird. Nach 30 min Rühren wird vom Unlöslichen abfiltriert; beim Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses Öl, das nicht kristallisiert werden kann. Ausbeute: 1.02 g (96.7%) farbloses Öl.

Tris(ethylthio)gallan (VIII). Durchführung und Aufarbeitung wie II. Ansatz: 1.90 g (6.31 mmol) I und 1.18 g (18.9 mmol) Ethanthiol. Ausbeute: 1.54 g (96.4%) farbloses Öl.

Tris(n-propylthio)gallan (IX). Durchführung und Aufarbeitung wie II. Ansatz: 1.50 g (4.98 mmol) I und 1.14 g (15.0 mmol) n-Propanthiol. Ausbeute: 1.36 g (92.6%) farbloses Öl.

Tris(i-propylthio)gallan (X). Durchführung und Aufarbeitung wie II. Ansatz: 1.51 g (5.00 mmol) I und 1.14 g (15.0 mmol) i-Propanthiol. Ausbeute: 1.43 g (96.9%) farbloses Öl.

Tris(phenylthio)gallan (XI). Durchführung und Aufarbeitung wie V. Ansatz: 1.51 g (5.00 mmol) I und 1.65 g (15.0 mmol) Phenylthiol. Ausbeute: 1.97 g (99.2%) farbloses, mikrokristallines Pulver.

Tris(benzylthio)gallan (XII). Durchführung und Aufarbeitung wie V. Ansatz: 1.25 g (4.15 mmol) I und 1.55 g (12.5 mmol) Benzylthiol. Ausbeute: 1.77 g (97.1%) farbloses, mikrokristallines Pulver.

Diphenyl(ethylthio)gallan-Trimethylamin (XIII). In eine Lösung von 1.30 g (4.56 mmol) Diphenyl(ethylthio)gallan in 20 ml CH_2Cl_2 (dargestellt nach [37]) wird 15 min über KOH getrocknetes Trimethylamin eingeleitet, dabei ist eine leichte Wärmetönung zu beobachten. Nach 30 min Rühren wird vom Unlöslichen dekantiert; beim Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses Öl. Ausbeute: 1.41 g (89.8%) farbloses Öl.

Phenyl(diethylthio)gallan-Trimethylamin (XIV). Durchführung und Aufarbeitung wie XIII. Ansatz: 0.936 g (3.48 mmol) II. Ausbeute: 0.994 g (87.0%) farbloses Öl.

Phenyl(di-n-propylthio)gallan-Trimethylamin (XV). Durchführung und Aufarbeitung wie XIII. Ansatz: 1.65 g (5.55 mmol) III. Ausbeute: 1.76 g (88.8%) farbloses Öl.

Tris(methylthio)gallan-Trimethylamin (XVI). Durchführung und Aufarbeitung wie XIII. Ansatz: 1.02 g (4.83 mmol) VII. Ausbeute: 1.19 g (91.3%) farbloses Öl.

Tris(ethylthio)gallan-Trimethylamin (XVII). Durchführung und Aufarbeitung wie XIII. Ansatz: 1.54 g (6.08 mmol) VIII. Ausbeute: 1.77 g (93.2%) farbloses Öl.

Tris(n-propylthio)gallan-Trimethylamin (XVIII). Durchführung und Aufarbeitung wie XIII. Ansatz: 1.36 g (4.61 mmol) IX. Ausbeute: 1.47 g (90.0%) farbloses Öl.

Iod(diethylthio)gallan (XIX). Zu einer Lösung von 1.30 g (4.83 mmol) II in 20 ml

CH_2Cl_2 werden 1.23 g (4.83 mmol) I_2 gegeben, dabei wird die zunächst violette Lösung entfärbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und von Phenyliodid (welches ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte) verbleibt ein farbloses Öl. Ausbeute: 1.51 g (98.0%).

Iod(diethylthio)gallan-Trimethylamin (XX). Durchführung und Aufarbeitung wie XIII. Ansatz: 1.51 g (4.74 mmol) XIX. Ausbeute: 1.71 g (95.4%) farbloses Öl.

Iod(di-n-propylthio)gallan (XXI). Durchführung und Aufarbeitung wie XIX. Ansatz: 1.47 g (4.95 mmol) III und 1.26 g (4.95 mmol) I_2 . Ausbeute: 1.63 g (94.9%) farbloses Öl.

Iod(di-n-propylthio)gallan-Trimethylamin (XXII). Durchführung und Aufarbeitung wie XIII. Ansatz: 1.63 g (4.70 mmol) XXI. Ausbeute: 1.79 g (93.8%) farbloses Öl.

Dank

Herrn Prof. Dr. M. Schmidt danke ich für die grosszügige Unterstützung, Herrn L. Richter für die Mitarbeit bei vielen präparativen Arbeiten. Dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 L.M. Dennis und W. Patnode, J. Am. Chem. Soc., 54 (1932) 182.
- 2 E. Wiberg, Th. Johansen und O. Stecher, Z. Anorg. Allg. Chem., 251 (1943) 114.
- 3 G.E. Coates, J. Chem. Soc., (1951) 2003.
- 4 G.E. Coates und R.G. Hayter, J. Chem. Soc., (1953) 2519.
- 5 M.E. Kenney und A.W. Laubengayer, J. Am. Chem. Soc., 76 (1954) 4839.
- 6 J.J. Eisch, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 3830.
- 7 D.F. Shriver und R.W. Parry, Inorg. Chem., 1 (1962) 835.
- 8 G.E. Coates und J. Graham, J. Chem. Soc., (1963) 233.
- 9 G.E. Coates und R.N. Mukherjee, J. Chem. Soc., (1964) 1295.
- 10 O.T. Beachley und G.E. Coates, J. Chem. Soc., (1965) 3241.
- 11 P.G. Perkins und M.E. Twentyman, J. Chem. Soc., (1965) 1038.
- 12 H. Schmidbaur, Angew. Chem., 77 (1965) 169.
- 13 H. Schmidbaur und F. Schindler, Chem. Ber., 99 (1966) 2178.
- 14 B. Armer und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 100 (1967) 1521.
- 15 L. Mögele, Angew. Chem., 79 (1967) 1005.
- 16 L. Mögele, Z. Anorg. Allg. Chem., 363 (1968) 166.
- 17 A. Storr, J. Chem. Soc. A, (1968) 2605.
- 18 H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und K. Schwirten, Chem. Ber., 102 (1969) 556.
- 19 J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 366 (1969) 22.
- 20 A. Storr und B.S. Thomas, Can. J. Chem., 48 (1970) 3667.
- 21 J. Weidlein, J. Organomet. Chem., 24 (1970) 63.
- 22 J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 378 (1970) 245.
- 23 J.M. Viktorova, N.J. Sheverdina und K.A. Kocheskhov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 198 (1971) 94 (Chem. Abstr., 75 (1971) 49184a).
- 24 N.S. Vyazankin, M.N. Bochkarev und A.I. Charov, J. Organomet. Chem., 27 (1971) 175.
- 25 J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 386 (1971) 129.
- 26 H.U. Schwering, H.D. Hausen und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 391 (1972) 97.
- 27 H. Olapinski und J. Weidlein, J. Organomet. Chem., 54 (1973) 87.
- 28 G. Mann, H. Olapinski, R. Ott und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 410 (1974) 195.
- 29 H.U. Schwering, E. Jungk und J. Weidlein, J. Organomet. Chem., 91 (1975) C4.
- 30 F. Gerstner, H.D. Hausen und J. Weidlein, J. Organomet. Chem., 197 (1980) 135.
- 31 T. Halder, H.D. Hausen und J. Weidlein, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 773.

- 32 H. Schrem und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 465 (1980) 109.
- 33 O.T. Beachley Jr., C. Bueno, M.R. Churchill, R.B. Hallock und R.G. Simmons, Inorg. Chem., 20 (1981) 2423.
- 34 L. Pellerito, T. Cefalu, G. Russi und M.T. Lo Giudice, Z. Anorg. Allg. Chem., 481 (1981) 218.
- 35 I. Waller, T. Halder, W. Schwarz und J. Weidlein, J. Organomet. Chem., 232 (1982) 99.
- 36 T. Halder, W. Schwarz, J. Weidlein und P. Fischer, J. Organomet. Chem., 246 (1983) 29.
- 37 G.G. Hoffmann und Ch. Burschka, J. Organomet. Chem., 267 (1984) 229.
- 38 G.G. Hoffmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 514 (1984) 196.
- 39 G.G. Hoffmann, Inorg. Chim. Acta, 90 (1984) Nr. 3; interessanterweise konnten bei diesen Reaktionen auch die drei H_2S -Addukte der Galliumtrihalogenide in Substanz isoliert und charakterisiert werden.
- 40 G.G. Hoffmann, Chem. Ber., 116 (1983) 3858.
- 41 G.G. Hoffmann, Chem. Ber., im Druck.
- 42 A. Ahmed, W. Schwarz, J. Weidlein und H. Hess, Z. Anorg. Allg. Chem., 434 (1977) 207.
- 43 W. Schöniger, Mikrochim. Acta, (1956) 869.
- 44 Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex, E. Merck, Darmstadt.
- 45 H. Gilman und R.G. Jones, J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 980