

Intramolekular schwefelstabilisierte Aluminium- und Galliumalkyle

Herbert Schumann*, Birgit C. Wassermann, Bernd Heymer, Markus Keitsch und Frank Girgsdies

Berlin, Institut für Chemie der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 18. April 2001.

Ad memoriam Egon Wiberg

Inhaltsübersicht. Die intramolekular schwefelstabilisierten Organoaluminium- und Organogalliumverbindungen $\text{Me}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**1**), $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**2**), $\text{MeClAl}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**3**), $\text{MeClGa}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**4**), $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**5**) und $\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**6**) werden aus Me_2MCl , MeMCl_2 bzw. MCl_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) und $\text{ClMg}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ erhalten. Bei der Umsetzung von **5** bzw. **6** mit $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_5\text{MgBr}$ entstehen $(\text{CH}_2)_5\text{Al}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**7**) und $(\text{CH}_2)_5\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**8**). AlCl_3

bzw. GaCl_3 reagieren mit zwei bzw. drei Äquivalenten $\text{ClMg}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ unter Bildung von $\text{ClAl}[(\text{CH}_2)_3\text{SEt}]_2$ (**9**) und $\text{ClGa}[(\text{CH}_2)_3\text{SEt}]_2$ (**10**) bzw. $\text{Al}[(\text{CH}_2)_3\text{SEt}]_3$ (**11**) und $\text{Ga}[(\text{CH}_2)_3\text{SEt}]_3$ (**12**). Diese Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, Massenspektren, ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR-Untersuchungen sowie **6** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Intramolecularly Sulfur stabilized Aluminum and Gallium Alkyl Derivatives

Abstract. The intramolecularly sulfur stabilized organoaluminum and organogallium compounds $\text{Me}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**1**), $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**2**), $\text{MeClAl}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**3**), $\text{MeClGa}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**4**), $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**5**), and $\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**6**) are synthesized from Me_2MCl , MeMCl_2 , and MCl_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$), respectively, and $\text{ClMg}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$. The reaction of **5** and of **6** with $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_5\text{MgBr}$ yields $(\text{CH}_2)_5\text{Al}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**7**) and $(\text{CH}_2)_5\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ (**8**), respectively. AlCl_3 and GaCl_3 react with two as well as three

equivalents of $\text{ClMg}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ forming $\text{ClAl}[(\text{CH}_2)_3\text{SEt}]_2$ (**9**) and $\text{ClGa}[(\text{CH}_2)_3\text{SEt}]_2$ (**10**) as well as $\text{Al}[(\text{CH}_2)_3\text{SEt}]_3$ (**11**) and $\text{Ga}[(\text{CH}_2)_3\text{SEt}]_3$ (**12**), respectively. The compounds were characterized by elemental analyses, mass spectroscopy, ^1H , ^{13}C , and ^{27}Al NMR investigations as well as **6** by single crystal X-ray structure analysis.

Keywords: Aluminum; Gallium; *intramolecular* Sulfur stabilization; Crystal structure; NMR (multinuclear)

Einleitung

Das Konzept der intramolekularen Basenstabilisierung ermöglicht die Isolierung lösungsmittelfreier, gegen Hydrolyse vergleichsweise stabiler Aluminium-, Gallium- und Indiumorganyle [1], die sich als MOCVD-Precursoren [2], als Katalysator-Komponenten in Metathese- und Polymerisationsreaktionen [3] sowie als in ihrer Reaktivität gebremste Alkylierungsreagentien eignen [4]. Aufgrund der hohen Lewisbasizität von Stickstoff und Sauerstoff ist die Chelatbindung der eingesetzten dialkylamin- oder alkoxysubstituierten Liganden über die Donoratome Stickstoff bzw. Sauerstoff an das lewissaure Metallatom jedoch so stark, daß die Aluminium- oder Galliumorganyle kaum noch als Lewissäuren einsetzbar sind.

Kürzlich konnten wir zeigen, daß der Austausch der harten Donoratome Stickstoff und Sauerstoff gegen das weichere Schwefelatom die katalytische Aktivität von

donoratomstabilisierten Lanthanidocenen in der Hydrosilylierung merklich verbessert. So katalysiert $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SEt})\text{LuMe}$ die Hydrosilylierung von 1-Decen mit Phenylsilan in befriedigender Weise, während der entsprechende dimethylaminsubstituierte Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-LuMe}$ bei der gleichen Reaktion als Katalysator versagt [5].

Bis auf das bereits 1955 von Bähr und Müller aus Et_2AlI , $\text{EtS}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ und Magnesium erhaltene $\text{Et}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ sind schwefelsubstituierte Organyle der Elemente Aluminium, Gallium und Indium bis heute nicht beschrieben worden [6]. Im Folgenden wird die Synthese und Charakterisierung einiger repräsentativer schwefelfunktionalisierter Aluminium- und Galliumalkyle vorgestellt.

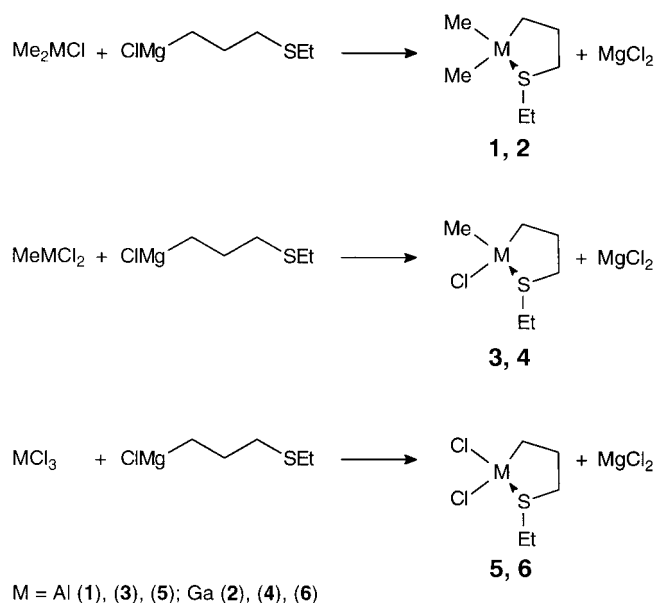
Ergebnisse und Diskussion

Mono[3-(ethylthio)propyl]substituierte Derivate

Dimethylaluminium- und Dimethylgalliumchlorid reagieren in Diethylether nach Zugabe der äquivalenten Menge von zuvor aus 1-Chlor-3-(ethylthio)propan [6] und Magnesium in Diethylether gewonnenem

* Prof. Dr. H. Schumann
Institut für Chemie, Sekr. C2, der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135
D-10623 Berlin

3-(Ethylthio)propylmagnesiumchlorid [7] und nachfolgendem 12stündigen Rühren bei Zimmertemperatur unter Bildung von [3-(Ethylthio)propyl]dimethylaluminium (**1**) bzw. [3-(Ethylthio)propyl]dimethylgallium (**2**). Analog erhält man bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von Methylaluminium- bzw. Methylgalliumdichlorid [8] mit $\text{EtS(CH}_2)_3\text{MgCl}$ [3-(Ethylthio)propyl]methylaluminiumchlorid (**3**) bzw. [3-(Ethylthio)propyl]methylgalliumchlorid (**4**). Aluminium- und Galliumtrichlorid reagieren mit einem Äquivalent $\text{EtS(CH}_2)_3\text{MgCl}$ unter Bildung von [3-(Ethylthio)propyl]aluminiumdichlorid (**5**) bzw. [3-(Ethylthio)propyl]galliumdichlorid (**6**).



Schema 1

1–6 werden nach Destillation unter vermindertem Druck als farblose Flüssigkeiten erhalten; **6** erstarrt bei Raumtemperatur zu einem farblosen, kristallinen Feststoff. Der bei den Aluminiumderivaten **1**, **3** und **5** auch nach Destillation am Metallatom koordinierte Diethylether kann durch 6stündiges Erwärmen bei 10 mbar auf 50 °C entfernt werden, wohingegen bei den Galliumderivaten **2**, **4** und **6** die fraktionierte Vakuumdestillation des Rohproduktes ausreicht, um den Diethylether vollständig zu entfernen. Dies geht konform mit der verglichen mit dem weicheren Galliumatom höheren Affinität des Aluminiumatoms gegenüber dem harten Donoratom Sauerstoff. Die übel riechenden Verbindungen zersetzen sich an feuchter Luft. **1** ist pyrophor; die Luftempfindlichkeit sinkt merklich in Richtung **2** > **3** > **4** > **5** > **6** – letzteres wird nur noch langsam hydrolysiert. Hier spiegelt sich eine höhere Stabilität der Gallium- im Vergleich zu den Aluminiumanaloga wider sowie eine Stabilitätserhöhung mit steigender Chlorsubstitution, wie ebenso bei den intramolekular stickstoffstabilisierten Aluminium-

derivaten $\text{Me}_{2-n}\text{Cl}_n\text{Al(CH}_2)_3\text{NMe}_2$ mit $n = 0, 1, 2$ beobachtet [1 i]. Verbindungen **1–6** sind in gängigen unpolaren und nicht protonenaktiven polaren Lösemitteln löslich.

In benzolischer Lösung durchgeführte kryoskopische Molmassenbestimmungen, Kernresonanz- und Massenspektren indizieren das Vorliegen monomerer, intramolekular basenstabilisierter Aluminium- und Galliumorganyle, was an **6** auch durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden konnte. **6** kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (No. 2). In der Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten, entsprechend einem unabhängigen Molekül pro asymmetrischer Einheit (Abb. 1). Das Charakteristikum der Festkörperstruktur ist der fünfgliedrige Chelatring, welcher durch die intramolekulare $\text{S} \rightarrow \text{Al}$ -Koordination entsteht; das Galliumatom besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre. Der Chelatring weist eine Twist-Konformation um jene C–C-Bindung auf, die dem Galliumatom gegenüberliegt. Der Ga–S-Abstand der koordinativen Bindung beträgt 2,426 Å und ist damit trotz der Anwesenheit der elektronegativen Chlorsubstituenten am Gallium [9] etwas länger als die beschriebenen gemischt koordinativ-kovalenten Ga–S-Abstände in den oligomeren Organogalliumthiolaten $[\text{Ph}_2\text{Ga}(\mu\text{-SEt})]_2$ mit 2,379 Å [10], $[\text{R}_2\text{Ga}(\mu\text{-S-}i\text{-C}_3\text{H}_7)]_2$ (R = Me, Ph) mit 2,388 Å [11], $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2)]_4$ mit 2,397 Å [12] bzw. Iodogalliumthiolaten $[\text{I}_2\text{Ga}(\mu\text{-SMe})]_2$ mit 2,379 Å [13] und $[\text{I}_2\text{Ga}(\mu\text{-S-}i\text{-Pr})]_2$ mit 2,329 Å [14]. Die Ga–Cl-Abstände ähneln mit 2,199 bzw. 2,186 Å denen der ebenfalls vierfach koordinierten intramolekular basenstabilisierten Organogalliumdichloride $\text{Cl}_2\text{GaC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2$ mit 2,168 bzw. 2,189 Å [15] und

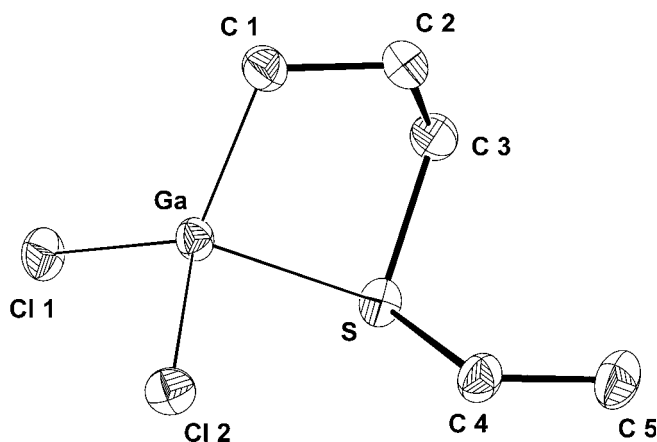
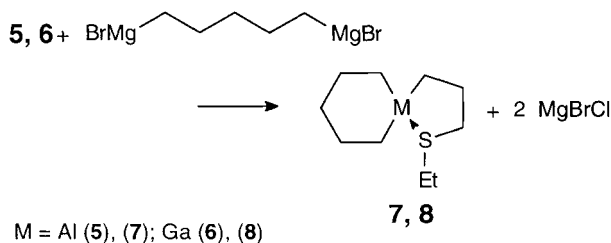


Abb. 1 ORTEP-Darstellung [30] von **6** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ausgewählte Bindungslängen/Å und Winkel/° mit Standardabweichungen in Klammern: Ga–Cl(1) 2,1986(10), Ga–Cl(2) 2,1855(10), Ga–C(1) 1,963(3), Ga–S 2,4258(10); Cl(1)–Ga–Cl(2) 108,81(4), Cl(1)–Ga–C(1) 118,15(11), Cl(2)–Ga–C(1) 124,59(11), Cl(1)–Ga–S 102,45(4), Cl(2)–Ga–S 104,82(4), C(1)–Ga–S 92,57(10).

$\text{Cl}_2\text{GaC}_6\text{H}_4\text{-2-CHMeNMe}_2$ mit 2,162 bzw. 2,184 Å [1i], während entsprechende fünffach koordinierte Diorganogalliummonochloride $\text{ClGa}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2]_2$ und $\text{ClGa}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]_2$ mit 2,280 Å und 2,273 Å [1h] deutlich längere Ga–Cl-Bindungen aufweisen. Auch die Ga–C-Bindungen in $\text{ClGa}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]_2$ sind mit 1,979 Å [1h] geringfügig länger als der in **6** beobachtete Ga–C(1)-Abstand von 1,963 Å. Die Bindungsgeometrie des Schwefelatoms ist mit einer Winkelsumme von 296° pyramidal. Dieses unterscheidet die Thioethergruppe als Donor von entsprechenden Sauerstofffunktionen, die meist eine mehr oder weniger planare Geometrie annehmen [16].

Die intramolekular schwefelstabilisierten „spiro“-Derivate 1-[3-(Ethylthio)propyl]-1-aluminacyclohexan (**7**) und 1-[3-(Ethylthio)propyl]-1-gallacyclohexan (**8**) erhält man durch Umsetzung der [3-(Ethylthio)propyl]metallchloride **5** bzw. **6** mit dem Digignardreagenz von 1,5-Dibrompentan [17] in Diethylether während 12 Stunden bei Raumtemperatur. Hier reicht auch für das Aluminiumderivat bereits die Aufarbeitung durch Vakuumdestillation zur vollständigen Abtrennung des Diethylethers aus – vermutlich aufgrund des deutlich höheren Siedepunktes von **8** verglichen mit dem Dimethylaluminium-Analogon **1**. Die farblosen, viskosen Flüssigkeiten entsprechen in ihrer Hydrolyseempfindlichkeit den Monochloriden **3** bzw. **4**.



Schema 2

Die in Lösung laut Molmassenbestimmung sowie in der Gasphase gemäß ihren Massenspektren monomer vorliegenden Mono[3-(ethylthio)propyl]metallderivate **1–8** weisen ein der Festkörperstruktur von **6** entsprechendes Koordinationsverhalten des γ -schwefelsubstituierten Liganden auch in Lösung auf, wie die Multikern-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der dem Metallatom benachbarten H_α -Protonen des Liganden in den Aluminiumderivaten **1**, **3**, **5** und **7** ($\delta \text{H}_\alpha = 0,17/0,19/0,20/0,14$) mit dem entsprechenden Wert für unsubstituiertes Tri-*n*-butylaluminium ($\delta \text{H}_\alpha = 0,42$ [18] bzw. 0,5 [19]) deutet mit der beobachteten Abschirmung auf eine Basenkoordination [1i]. Gleichzeitig zeigen die dem Donoratom benachbarten Protonen $\text{MCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ in den Verbindungen **1–8** mit chemischen Verschiebungen jeweils zwischen 1,7 und 2,2 ppm eine deutliche Hoch-

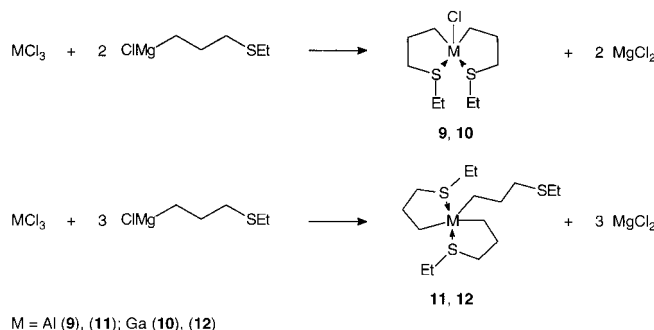
feldverschiebung gegenüber den entsprechenden Resonanzen in unkoordiniertem Ethylpropylthioether ($\delta \text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} = 2,45$, $\delta \text{CH}_3\text{CH}_2\text{S} = 2,52$ [20]). Eine ähnliche Hochfeldverschiebung der CH_2S -Protonen konnte auch für das intramolekular koordinierte 3-(Methylthio)propylboran beobachtet werden [21]. Die ^1H -NMR-Spektren der beiden chiralen Vertreter **3** und **4** deuten auf einen dynamischen Prozeß der M–S-Bindungsdissoziation und -assoziation. Die aufgrund des Chiralitätszentrums am Metallatom diastereotopen Methylenprotonen $(\text{CHH}')_3\text{SEt}$ der Methylchlorometallderivate weisen bei Raumtemperatur lediglich die typischen Triplet-Multiplett-Triplett-Signale magnetisch äquivalenter CH_2 -Gruppen auf. Eine exemplarisch an **3** durchgeführte Tieftemperatur- ^1H -NMR-Untersuchung (200,1 MHz) indiziert erst unterhalb der Koaleszenztemperatur von -60°C mit einer diastereotopen Aufspaltung der Liganden-Methylenprotonen eine bezüglich der NMR-Zeitskala stabile Chelatringbildung mit $\text{S} \rightarrow \text{Al}$ -Koordination. Die Konzentrationsabhängigkeit der Signallagen der dargestellten Verbindungen weist auf einen assoziativen Prozeß höherer molekularer Ordnung in konzentrierter Lösung. Wie bereits für die intramolekular stickstoffstabilisierten [3-(Dimethylamino)propyl]aluminiumorganyle beschrieben [1i], verschieben sich mit zunehmender Konzentration der vermessenen Probe die dem Metallatom benachbarten Protonen zu höherem Feld und die dem Donoratom benachbarten Protonen des Liganden zu tieferem Feld. Bei den Aluminiumderivaten **1** und **3** ist ferner diese Signallagenverschiebung auch mit zunehmender Diethylether-Koordination zu beobachten.

Die ^{27}Al -NMR-Verschiebungen der mono[3-(ethylthio)propyl]substituierten Aluminiumderivate korrelieren mit einer Koordinationszahl von 4 am Zentralatom [22]. Die für **1**, **3** und **7** beobachteten ^{27}Al -Resonanzen bei 196 ppm, 194 ppm und 200 ppm legen mit einer Entschirmung des Aluminiumatoms im Vergleich zu den entsprechenden 3-(Dimethylamino)propylsubstituierten Derivaten [1i] eine abgeschwächte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung nahe. Die ^{27}Al -Resonanzen der noch mit koordinierendem Diethylether versehenen Rohprodukte von **1** und **3** bei 175 ppm und 165 ppm hingegen entsprechen dem für das Trimethylaluminium-Diethylether-Addukt beschriebenen Wert [22 b]; der Ether verdrängt demnach in **1** und **3** die Schwefelkoordination unter Beibehaltung der Koordinationszahl 4.

Bis- und tris[3-(ethylthio)propyl]substituierte Derivate

Aluminium- und Galliumtrichlorid reagieren in Diethylether mit der doppelten äquivalenten Menge $\text{EtS}(\text{CH}_2)_3\text{MgCl}$ unter Bildung von Bis[3-(ethylthio)propyl]aluminiumchlorid (**9**) bzw. Bis[3-(ethylthio)propyl]galliumchlorid (**10**) und mit drei Mol-

äquivalenten $\text{EtS}(\text{CH}_2)_3\text{MgCl}$ unter Bildung von Tris-[3-(ethylthio)propyl]aluminium (**11**) bzw. Tris-[3-(ethylthio)propyl]gallium (**12**). Die farblosen, mit zunehmender 3-(Ethylthio)propylsubstitution zunehmend viskoserer Flüssigkeiten können nach Destillation unter vermindertem Druck etherfrei erhalten werden. Die hohen Siedepunkte der mäßig luftempfindlichen Verbindungen in Kombination mit ihrer erhöhten Anzahl an raumerfüllenden 3-(Ethylthio)propylgruppen lassen auch bei den Aluminiumderivaten **9** und **11** eine leichte Entfernung des Diethylethers zu.



Schema 3

Die sowohl in Lösung als auch in der Gasphase gemäß kryoskopischer Molmassenbestimmung bzw. massenspektroskopischer Untersuchung monomeren Verbindungen **9–12** zeigen in ihren ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektren auch bei tiefer Temperatur mit jeweils nur einem Satz von Ligandensignalen zwei bzw. drei im zeitlichen Mittel gleichwertige Liganden. Die Protonensignallagen der jeweils äquivalenten 3-(Ethylthio)propylgruppen in den bis- bzw. tris-substituierten Derivaten deuten mit im Vergleich zu den mono[3-(ethylthio)propyl]substituierten Verbindungen deutlich in Richtung der Signale des freien Thioethers [20] tieffeldverschobenen $\text{MCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ -Signalen zwischen 2,2 und 2,6 ppm auf das Vorhandensein auch von im zeitlichen Mittel nicht an das Metallatom koordiniertem Thiopropylgruppen. Damit konform gehen die für die beiden Aluminiumderivate beobachteten ^{27}Al -NMR-Verschiebungen. Die ^{27}Al -Resonanz des bis[3-(ethylthio)propyl]substituierten Chloroderivates **9** bei 150 ppm weist unter Berücksichtigung der um ca. 20 ppm hochfeldverschiebenden Chlorsubstitution [1 i, 23] auf eine zeitlich gemittelte Koordinationszahl am Aluminiumatom von nur wenig größer als vier. Für das Stickstoffanalogon Bis[3-(dimethylamino)propyl]aluminiumchlorid wurde hingegen mit einem Verschiebungswert von 117 ppm eine deutliche Koordinationszahlerhöhung in Richtung fünf ermittelt [1 i]. Das tris[3-(ethylthio)propyl]substituierte Derivat **11** zeigt mit seiner ^{27}Al -Resonanz bei 168 ppm wie **9** eine im zeitlichen Mittel nur wenig höhere Koordinationszahl als vier. Eine Hochtemperatur- ^{27}Al -NMR-Untersuchung illustriert den dyna-

mischen Prozeß der Al-S-Bindungsdissoziation und -assoziation; die Tieffeldverschiebung der Resonanz um ca. 10 ppm bei 66 °C korreliert mit einer Verschiebung des zeitlichen Mittels der Koordinationszahl mit zunehmender Temperatur zu vier hin. Die mit einer Halbwertsbreite von >15 kHz beobachtete sehr hohe Linienbreite des ^{27}Al -NMR-Signals spiegelt die Anwesenheit der drei großen fluktuierenden Liganden in **11** wider [22].

Die Kombination aus schwachem Donator und hoher Flexibilität des γ -schwefelsubstituierten Liganden ist vermutlich für das stark fluktuierende Verhalten in Lösung und die mittlere Koordinationszahl von kleiner 5 bzw. 6 am Metallatom der Bis- bzw. Tris-[3-(ethylthio)propyl]aluminium- und -galliumderivate **9–12** verantwortlich zu machen. Leider gelang es bis heute nicht, diese vier Verbindungen zu kristallisieren, um über Einkristall-Röntgenstrukturanalysen Aussagen über das Koordinationsverhalten im Festkörper zu erhalten. Die zu den Galliumderivaten **10** und **12** analogen bis- bzw. tris[3-(dimethylamino)propyl]substituierten Verbindungen $\text{ClGa}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]_2$ und $\text{Ga}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]_3$ zeigen beide eine mehr oder weniger stark verzerrte trigonal bipyramidale Festkörperstruktur mit zwei am Galliumatom koordinierenden Stickstoffatomen in den axialen Positionen. Der dritte donoratoms substituierte Ligand in $\text{Ga}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]_3$ ist im Festkörper in keine koordinative Bindung involviert, während auch hier im Kernresonanzspektrum ein fluktuierendes Verhalten mit Signalen für drei gleichwertige Dimethylaminopropylgruppen zu finden ist [1 h]. Die drei homoleptischen 2-[(dimethylamino)methyl]phenylsubstituierten Homologen $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)_3$ ($\text{M} = \text{Al}$ [24], Ga [1 h, 25], In [26]) zeigen ebenfalls fünffach koordinierte Festkörperstrukturen. Von den analogen homoleptischen Verbindungen mit dem weniger nukleophilen Phosphor-Donoratom $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ($\text{M} = \text{Al}$, Ga , In [27]) weisen im Festkörper nur das Aluminium- und Indiumderivat eine Fünffach-Koordination, das Galliumderivat hingegen nur eine Vierfach-Koordination am Metallatom auf. Nachdem die Schwefelatome in den 3-(Ethylthio)propylgruppen ebenfalls schwächere Donatoren darstellen als Stickstoff, ist davon auszugehen, daß auch in **9–12** im Festkörper die Aluminium- bzw. Galliumatome maximal fünffach koordiniert sind.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mittels Schlenktechnik unter trockenem, sauerstofffreien Stickstoff durchgeführt. Die entgasten Lösemittel wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet und unmittelbar vor ihrer Verwendung vom Trockenmittel abdestilliert. Elementaranalysen wurden mit einem Perkin Elmer Gerät CHNS/O Analyzer 2400 durchgeführt; die Galliumgehalte wurden mit einem Atom-Absorptions-Spektrophotometer Perkin Elmer 2380 ermittelt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an den Bruker-Geräten ARX 200

(^1H : 200,1 MHz; ^{13}C : 50,32 MHz) und ARX 400 (^1H : 400,1 MHz; ^{13}C : 100,6 MHz; ^{27}Al : 104,3 MHz); die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan (^1H und ^{13}C) bzw. Aluminiumsulfat (^{27}Al) als Standard. Die Zuordnung wurde bei Bedarf durch die Aufnahme zweidimensionaler ^1H , ^{13}C -verschiebungskorrelierter NMR-Spektren verifiziert. Massenspektren wurden an einem Varian MAT 311 A-Gerät mittels Elektronenstoß-Ionisation aufgenommen.

Me₂Al(CH₂)₃SEt (1). Eine Lösung von 6,48 g (70,0 mmol) Dimethylaluminiumchlorid in 50 ml Diethylether wird bei 20 °C tropfenweise mit 64,8 ml einer 1,08 molaren Lösung von 3-(Ethylthio)propylmagnesiumchlorid (70,0 mmol) in Diethylether [6, 7] versetzt und anschließend 12 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert. Von der klaren Lösung wird das Lösemittel destillativ entfernt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Durch Erwärmen auf 50 °C bei 10 mbar während 6 h kann der im Molekül koordinierte Diethylether entfernt werden. Man erhält **1** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 6,9 g (62%). Sdp. 70 °C/0,1 mbar.

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{AlS}$ (160,25 g/mol): C 52,39 (ber. 52,46); H 10,75 (10,69)%; Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 164 g/mol.

^1H -NMR (C_6D_6 ; 200,1 MHz): δ -0,36 (s, 6 H, CH_3Al); 0,17 (t, 3J 7,0 Hz; 2 H, CH_2Al); 0,71 (t, 3J 7,4 Hz; 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 1,63 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 1,85 (q, 3J 7,4 Hz; 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 2,09 ppm (t, 3J 6,0 Hz; 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 ; 50,32 MHz): δ -9,59 (breit, CH_3Al); 9,60 (breit, CH_2Al); 12,87 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 24,67 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 25,99 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 38,84 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$).

^{27}Al -NMR (C_6D_6 ; 104,3 MHz): δ 196 ppm.

MS (70 eV, 25 °C): m/z 160(1) [$\text{M}]^+$, 145(100) [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$, 103(86) [SC_5H_{11}] $^+$, 89(2) [SC_4H_9] $^+$, 57(17%) [AlMe_2] $^+$.

Me₂Ga(CH₂)₃SEt (2). Eine Lösung von 5,41 g (40,0 mmol) Dimethylgalliumchlorid in 30 ml Diethylether wird bei 20 °C tropfenweise mit 37,0 ml einer 1,08 molaren Lösung von 3-(Ethylthio)propylmagnesiumchlorid (40,0 mmol) in Diethylether [6, 7] versetzt. Nach 12 h Rühren wird vom entstandenen Niederschlag abgetrennt, das Lösemittel destillativ entfernt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Man erhält **2** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 5,4 g (67%). Sdp. 77 °C/0,1 mbar.

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{GaS}$ (202,99 g/mol): C 41,43 (ber. 41,42); H 8,53 (8,44)%; Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 215 g/mol.

^1H -NMR (C_6D_6 ; 200,1 MHz): δ -0,01 (s, 6 H, CH_3Ga); 0,47 (t, 3J 6,7 Hz; 2 H, CH_2Ga); 0,72 (t, 3J 7,4 Hz; 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 1,70 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 1,83 (q, 3J 7,4 Hz; 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 2,04 ppm (t, 3J 5,9 Hz; 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 ; 50,32 MHz): δ -6,46 (CH_3Ga); 13,06 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 13,78 (CH_2Ga); 25,92 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 26,09 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 37,85 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$).

MS (70 eV, 25 °C): m/z 187/189(100) [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$, 145/147(60) [$\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9$] $^+$, 99/101(21) [GaMe_2] $^+$, 69/71(16%) [Ga] $^+$.

MeClAl(CH₂)₃SEt (3). Analog zur Darstellung von **1** wird Methylaluminiumdichlorid, hergestellt aus 1,85 g (20,0 mmol) Dimethylaluminiumchlorid und 2,67 g (20,0 mmol) Aluminiumtrichlorid in 40 ml Diethylether durch 24stündiges Rühren bei 20 °C, mit 37,1 ml einer 1,08 molaren Lösung von 3-(Ethylthio)propylmagnesiumchlorid (40,0 mmol) in Diethylether [6, 7] zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Man erhält **3** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 3,6 g (50%). Sdp. 90 °C/0,1 mbar.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{AlClS}$ (180,67 g/mol): C 39,74 (ber. 39,89); H 7,79 (7,81)%; Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 194 g/mol.

^1H -NMR (C_6D_6 ; 200,1 MHz): δ -0,24 (s, 3 H, CH_3Al); 0,19 (t, 3J 7,0 Hz; 2 H, CH_2Al); 0,70 (t, 3J 7,4 Hz; 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 1,55 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 1,92 (q, 3J 7,4 Hz; 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 2,18 ppm (t, 3J 5,9 Hz; 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 ; 50,32 MHz): δ -8,64 (breit, CH_3Al); 9,51 (breit, CH_2Al); 12,61 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 23,54 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 26,88 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 38,79 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$).

^{27}Al -NMR (C_6D_6 ; 104,3 MHz): δ 194 ppm.

MS (70 eV, 40 °C): m/z 180/182(1) [$\text{M}]^+$, 165/167(58) [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$, 145(7) [$\text{M}-\text{Cl}$] $^+$, 123/125(55) [$\text{M}-\text{CH}_3-\text{C}_3\text{H}_6$] $^+$, 77/79(28) [AlMeCl] $^+$, 75(87) [SC_3H_7] $^+$, 41(100%) [C_3H_5] $^+$.

MeClGa(CH₂)₃SEt (4). Analog zur Darstellung von **2** werden 5,45 g (35,0 mmol) Methylgalliumdichlorid [8] in 30 ml Diethylether mit 32,4 ml einer 1,08 molaren Lösung von 3-(Ethylthio)propylmagnesiumchlorid (35,0 mmol) in Diethylether [6, 7] umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält **4** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 4,3 g (55%). Sdp. 39 °C/0,02 mbar.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ClGaS}$ (223,41 g/mol): C 32,03 (ber. 32,26); H 6,39 (6,32); Ga 30,23 (31,21)%; Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 231 g/mol.

^1H -NMR (C_6D_6 ; 200,1 MHz): δ 0,21 (s, 3 H, CH_3Ga); 0,52 (t, 3J 6,9 Hz; 2 H, CH_2Ga); 0,78 (t, 3J 7,4 Hz; 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 1,54 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 1,98 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 2,06 ppm (q, 3J 7,4 Hz; 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 ; 50,32 MHz): δ -3,18 (CH_3Ga); 12,77 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 14,64 (CH_2Ga); 24,50 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 26,96 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 37,56 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$).

MS (70 eV, 40 °C): m/z 222/224/226(3) [$\text{M}]^+$, 207/209/211(100) [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$, 187/189(69) [$\text{M}-\text{Cl}$] $^+$, 165/167/169(35) [$\text{M}-\text{CH}_3-\text{C}_3\text{H}_6$] $^+$, 119/121/123(28) [GaMeCl] $^+$, 69/71(21%) [Ga] $^+$.

Cl₂Al(CH₂)₃SEt (5). Analog zur Darstellung von **1** werden 12,0 g (90,0 mmol) Aluminiumtrichlorid in 150 ml Diethylether mit 83,3 ml einer 1,08 molaren Lösung von 3-(Ethylthio)propylmagnesiumchlorid (90,0 mmol) in Diethylether [6, 7] zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Man erhält **5** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 9,4 g (52%). Sdp. 105 °C/0,01 mbar.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AlCl}_2\text{S}$ (201,09 g/mol): C 29,19 (ber. 29,86); H 5,46 (5,51)%; Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 191 g/mol.

^1H -NMR (C_6D_6 ; 200,1 MHz): δ 0,20 (t, 3J 7,1 Hz; 2 H, CH_2Al); 0,62 (t, 3J 7,4 Hz; 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 1,27 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 1,74–1,95 ppm (m, 4 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 ; 50,32 MHz): δ 8,54 (breit, CH_2Al); 12,22 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 22,40 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 27,52 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 38,59 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$).

MS (70 eV, 40 °C): m/z 200/202/204(24) [$\text{M}]^+$, 172/174/176(34) [$\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4$] $^+$, 165/167(4) [$\text{M}-\text{Cl}$] $^+$, 158/160/162(100) [$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6$] $^+$, 143/145/147(33) [$\text{M}-\text{CH}_3-\text{C}_3\text{H}_6$] $^+$, 77/79(21) [AlMeCl] $^+$, 75(31) [SC_3H_7] $^+$, 41(22%) [C_3H_5] $^+$.

Cl₂Ga(CH₂)₃SEt (6). Analog zur Darstellung von **2** werden 17,6 g (100 mmol) Galliumtrichlorid in 150 ml Diethylether mit 92,6 ml einer 1,08 molaren Lösung von 3-(Ethylthio)propylmagnesiumchlorid (100 mmol) in Diethylether [6, 7] umgesetzt und aufgearbeitet. Nach fraktionierter Destillation erhält man **6** als farblosen, kristallinen Feststoff. Ausbeute: 13,2 g (54%). Sdp. 115 °C/0,01 mbar; Schmp. 37 °C.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{GaS}$ (243,83 g/mol): C 25,24 (ber. 24,63); H 4,60 (4,55); Ga 29,65 (28,59)%; Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 239 g/mol.

^1H -NMR (C_6D_6 ; 200,1 MHz): δ 0,54 (t, 3J 6,9 Hz; 2 H, CH_2Ga); 0,64 (t, 3J 7,4 Hz; 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 1,19 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 1,88 (q, 3J 7,4 Hz; 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 1,98 ppm (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 ; 50,32 MHz): δ 12,24 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 13,71 (CH_2Ga); 22,69 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 27,38 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 37,08 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$).

MS (70 eV, 40 °C): m/z 242/244/246/248(12) [$\text{M}]^+$, 207/209/211(100) [$\text{M}-\text{Cl}$] $^+$, 200/202/204/206(38) [$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6$] $^+$, 103(100) [SC_3H_7] $^+$, 75(49) [SC_3H_7] $^+$, 69/71(10%) [Ga] $^+$.

(CH₂)₅Al(CH₂)₃SEt (**7**). Eine Lösung von 8,04 g (40,0 mmol) **5** in 150 ml Diethylether wird bei 20 °C tropfenweise mit 28,0 ml einer 1,43 molaren Lösung von 1,5-Di(brommagnesium)pentan (40,0 mmol) in Diethylether [17] versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 12 h gerührt, vom entstandenen Niederschlag abfiltriert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. **7** wird als farblose, sehr viskose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 5,1 g (64%). Sdp. 115 °C/0,01 mbar.

C₁₀H₂₁AlS (200,32 g/mol): C 60,25 (ber. 59,96); H 10,44 (10,57)%; Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 211 g/mol.

¹H-NMR (C₆D₆; 200,1 MHz): δ 0,14 (t, ³J 6,9 Hz; 2 H, CH₂Al); 0,32–0,50 [m, 4 H, (CH₂)₂Al]; 0,71 (t, ³J 7,4 Hz; 3 H, CH₃CH₂S); 1,55–1,72 [m, 4 H, CH₂CH₂S, CH₂(CH₂CH₂)₂Al]; 1,95 (q, ³J 7,4 Hz; 2 H, CH₂CH₂S); 1,98–2,32 ppm [m, 6 H, CH₂CH₂S, (CH₂CH₂)₂Al].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆; 50,32 MHz): δ 7,54 (breit, CH₂Al); 9,74 [breit, (CH₂)₂Al]; 12,89 (CH₃CH₂S); 24,36 (CH₂CH₂S); 25,51 (CH₂CH₂S); 29,80 [(CH₂CH₂)₂Al]; 34,16 [CH₂(CH₂CH₂)₂Al]; 38,30 ppm (CH₂CH₂S).

²⁷Al-NMR (C₆D₆; 104,3 MHz): δ 200 ppm.

MS (70 eV, 70 °C): m/z 200(51) [M]⁺, 157(83) [M–C₃H₇]⁺, 130(100) [M–C₅H₁₀]⁺, 103(5) [SC₃H₇]⁺, 75(2) [SC₃H₇]⁺, 41(38%) [C₃H₅]⁺.

(CH₂)₅Ga(CH₂)₃SEt (**8**). Analog zur Darstellung von **7** werden 9,75 g (40,0 mmol) **6** in 150 ml Diethylether mit 28,0 ml einer 1,43 molaren Lösung von 1,5-Di(brommagnesium)pentan (40,0 mmol) in Diethylether [17] umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält **8** als farblose, sehr viskose Flüssigkeit. Ausbeute: 5,25 g (54%). Sdp. 125 °C/0,01 mbar.

C₁₀H₂₁GaS (243,06 g/mol): Ga 27,86 (28,68)%; Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 238 g/mol.

¹H-NMR (C₆D₆; 200,1 MHz): δ 0,46 (t, ³J 6,9 Hz; 2 H, CH₂Ga); 0,79 (t, ³J 7,4 Hz; 3 H, CH₃CH₂S); 0,80 [m, 4 H, (CH₂)₂Ga]; 1,62 (m, 2 H, CH₂CH₂S); 1,70–1,81 [m, 2 H, CH₂(CH₂CH₂)₂Ga]; 1,98 (q, ³J 7,4 Hz; 2 H, CH₂CH₂S); 2,02 (m, 2 H, CH₂CH₂S); 2,07–2,23 ppm [(CH₂CH₂)₂Ga].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆; 50,32 MHz): δ 11,07 (CH₂Ga); 13,17 (CH₃CH₂S); 13,85 [(CH₂)₂Ga]; 25,59 (CH₂CH₂S); 25,90 (CH₃CH₂S); 30,64 [(CH₂CH₂)₂Ga]; 33,44 [CH₂(CH₂CH₂)₂Ga]; 37,23 ppm (CH₂CH₂S).

MS (70 eV, 70 °C): m/z 242/244(100) [M]⁺, 172/174(38) [M–C₅H₁₀]⁺, 103(3) [SC₃H₇]⁺, 75(4) [SC₃H₇]⁺, 69/71(41%) [Ga]⁺.

ClAl[(CH₂)₃SEt]₂ (**9**). Eine Lösung von 6,67 g (50,0 mmol) Aluminiumtrichlorid in 150 ml Diethylether wird bei 20 °C tropfenweise mit 92,6 ml einer 1,08 molaren Lösung von 3-(Ethylthio)propylmagnesiumchlorid (100 mmol) in Diethylether [6, 7] zur Reaktion gebracht. Nach 12 h Rühren wird von entstandenem Niederschlag abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Fraktionierte Destillation liefert **9** als farblose, viskose Flüssigkeit. Ausbeute: 6,4 g (48%). Sdp. 120 °C/0,01 mbar.

C₁₀H₂₂AlClS₂ (268,84 g/mol): C 44,56 (ber. 44,68); H 8,13 (8,25)%; Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 284 g/mol.

¹H-NMR (C₆D₆; 200,1 MHz): δ 0,38 (t, ³J 6,9 Hz; 4 H, CH₂Al); 0,95 (t, ³J 7,4 Hz; 6 H, CH₃CH₂S); 1,64–1,79 (m, 4 H, CH₂CH₂S); 2,21–2,35 ppm (m, 8 H, CH₃CH₂S; CH₂CH₂S).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆; 50,32 MHz): δ 11,49 (breit, CH₂Al); 13,27 (CH₃CH₂S); 23,70 (CH₂CH₂S); 26,54 (CH₃CH₂S); 37,70 ppm (CH₂CH₂S).

²⁷Al-NMR (C₆D₆; 104,3 MHz): δ 150 ppm.

MS (70 eV, 59 °C): m/z 268/270(3) [M]⁺, 233(4) [M–Cl]⁺, 225/227(41) [M–C₃H₇]⁺, 165/167(100) [M–SC₃H₇]⁺, 123/125(36) [M–SC₃H₁₁–C₃H₆]⁺, 75(40) [SC₃H₇]⁺.

ClGa[(CH₂)₃SEt]₂ (**10**). Analog zur Darstellung von **9** werden 7,04 g (40,0 mmol) Galliumtrichlorid in 100 ml Diethylether mit 74,1 ml einer 1,08 molaren Lösung von 3-(Ethylthio)propylmagnesiumchlorid (80,0 mmol) in Diethylether [6, 7] zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Man erhält **10** als farblose, viskose Flüssigkeit. Ausbeute: 6,5 g (52%). Sdp. 120 °C/0,01 mbar.

C₁₀H₂₂ClGaS₂ (311,58 g/mol): C 38,13 (ber. 38,55); H 7,11 (7,12); Ga 21,84 (22,38)%; Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 288 g/mol.

¹H-NMR (C₆D₆; 200,1 MHz): δ 0,79 (t, ³J 6,8 Hz; 4 H, CH₂Ga); 0,98 (t, ³J 7,4 Hz; 6 H, CH₃CH₂S); 1,71–1,84 (m, 4 H, CH₂CH₂S); 2,19–2,25 (m, 4 H, CH₂CH₂S); 2,33 ppm (q, ³J 7,4 Hz; 4 H, CH₃CH₂S).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆; 50,32 MHz): δ 13,65 (CH₃CH₂S); 16,15 (CH₂Ga); 24,67 (CH₂CH₂S); 26,65 (CH₃CH₂S); 36,41 ppm (CH₂CH₂S).

MS (70 eV, 60 °C): m/z 310/312/314(3) [M]⁺, 267/269/271(20) [M–C₃H₇]⁺, 207/209/211(100) [M–SC₃H₁₁]⁺, 165/167/169(23) [M–SC₃H₁₁–C₃H₆]⁺, 103(8) [SC₃H₇]⁺, 75(49) [SC₃H₇]⁺, 69/71(5%) [Ga]⁺.

Al[(CH₂)₃SEt]₃ (**11**). Analog zur Darstellung von **9** werden 4,00 g (30,0 mmol) Aluminiumtrichlorid in 200 ml Diethylether mit 83,3 ml einer 1,08 molaren Lösung von 3-(Ethylthio)propylmagnesiumchlorid (90,0 mmol) in Diethylether [6, 7] zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Man erhält **11** als farblose, hochviskose Flüssigkeit. Ausbeute: 4,7 g (47%). Sdp. 160 °C/0,01 mbar.

C₁₅H₃₃AlS₃ (336,59 g/mol): C 51,92 (ber. 53,53); H 9,88 (9,88)%; Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 328 g/mol.

¹H-NMR (C₆D₆; 400,1 MHz): δ 0,21 (t, ³J 7,5 Hz; 6 H, CH₂Al); 1,04 (t, ³J 7,4 Hz; 9 H, CH₃CH₂S); 1,82 (tt, 6 H, CH₂CH₂S); 2,23 (q, ³J 7,4 Hz; 6 H, CH₂CH₂S); 2,43 ppm (t, ³J 6,4 Hz; 6 H, CH₂CH₂S).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆; 100,6 MHz): δ 9,35 (breit, CH₂Al); 14,25 (CH₃CH₂S); 25,72 (CH₂CH₂S); 26,18 (CH₃CH₂S); 37,77 ppm (CH₂CH₂S).

²⁷Al-NMR (C₆D₆; 104,3 MHz): δ 168 ppm.

MS (70 eV, 43 °C): m/z 233(49) [M–SC₃H₁₁]⁺, 191(31) [M–SC₃H₁₁–C₃H₆]⁺, 75(100%) [SC₃H₇]⁺.

Ga[(CH₂)₃SEt]₃ (**12**). Analog zur Darstellung von **9** werden 5,28 g (30,0 mmol) Galliumtrichlorid in 100 ml Diethylether mit 83,3 ml einer 1,08 molaren Lösung von 3-(Ethylthio)propylmagnesiumchlorid (90,0 mmol) in Diethylether [6, 7] zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Man erhält **12** als farblose, hochviskose Flüssigkeit. Ausbeute: 6,5 g (57%). Sdp. 175 °C/0,01 mbar.

C₁₅H₃₃GaS₃ (379,33 g/mol): Ga 17,94 (18,38)%; Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 369 g/mol.

¹H-NMR (C₆D₆; 200,1 MHz): δ 0,82 (t, ³J 7,6 Hz; 6 H, CH₂Ga); 1,30 (t, ³J 7,4 Hz; 9 H, CH₃CH₂S); 2,09 (m, 6 H, CH₂CH₂S); 2,48 (q, ³J 7,4 Hz; 6 H, CH₂CH₂S); 2,65 ppm (t, ³J 6,5 Hz; 6 H, CH₂CH₂S).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆; 50,32 MHz): δ 12,33 (CH₃CH₂S); 14,44 (CH₂Ga); 25,90 (CH₂CH₂S); 27,46 (CH₃CH₂S); 36,20 ppm (CH₂CH₂S).

MS (70 eV, 60 °C): m/z 275/277(100) [M–SC₃H₁₁]⁺, 233/235(32) [M–SC₃H₁₁–C₃H₆]⁺, 172/174(8) [M–2×SC₃H₁₁]⁺, 103(3) [SC₃H₇]⁺, 75(6) [SC₃H₇]⁺, 69/71(8%) [Ga]⁺.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **6**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **6** wurden durch Umkristallisation aus Hexan erhalten. Die Datensammlung erfolgte mit einem Enraf-Nonius CAD4 Vierkreisdiffraktometer (ω-2θ-Scan, Graphitmonochromator, MoKα-Strahlung), das mit einer Tieftemperaturanlage ausgestattet ist, bei 163 K. Der Rohdatensatz wurde einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [28]). Zur anschließenden Vollmatrix-Verfeinerung gegen F²-Daten wurde SHELXL-93 [29] verwendet. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome in idealisierten Positionen mit festen Temperaturfaktoren (U_{iso} = 0,08 Å²) hinzugefügt. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der Meß- und Verfeinerungsdaten. Die vollständigen kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) wurden als „supplementary publication“ No. CCDC-162111 (**6**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien

Tabelle 1 Strukturdaten und Verfeinerung

Verbindung	6
Summenformel	C ₅ H ₁₁ Cl ₂ GaS
Formelmasse/(g/mol)	243,82
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (No. 2)
Zelldimensionen	
a/Å	7,807(2)
b/Å	7,954(2)
c/Å	8,239(2)
$\alpha/^\circ$	78,76(2)
$\beta/^\circ$	72,59(2)
$\gamma/^\circ$	72,86(2)
Zellvolumen/Å ³	463,3(2)
Formeleinheiten/Zelle	2
Dichte (berechnet)/(g/cm ³)	1,748
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	3,692
F(000)	244
Kristallgröße/mm	0,30×0,21×0,12
Meßbereich $\theta/^\circ$	2,61–27,43
Indexbereich	
h	0 → 10
k	–9 → 10
l	–10 → 10
gemessene Reflexe	2281
unabhängige Reflexe	2125
R _{int}	0,0219
Daten/Restraints/Parameter	2119/0/83
GOF (F ²)	1,064
R ₁ (I > 2 σ (I))	0,0321
wR ₂ (I > 2 σ (I))	0,0782
R ₁ (alle Daten)	0,0451
wR ₂ (alle Daten)	0,0868
Restelektronendichte (e/Å ³)	0,725/–1,016

der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Telefax: Int. +44-(0) 1223-33 60 33, oder E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF 03 D 0021 A3) und der Merck KGaA für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] (a) H. Schumann, U. Hartmann, A. Dietrich, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1119; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1077; (b) H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, A. Dietrich, F. H. Görlitz, L. Pohl, M. Hostalek, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2093; (c) H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, O. Just, A. Dietrich, L. Pohl, M. Hostalek, M. Lokai, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1113; (d) H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1567; (e) H. Schumann, F. H. Görlitz, T. D. Seuß, W. Wassermann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 3; (f) H. Schumann, O. Just, T. D. Seuß, F. H. Görlitz, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 466, 5; (g) H. Schumann, O. Just, T. D. Seuß, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 15; (h) H. Schumann, T. D. Seuß, O. Just, R. Weimann, H. Hemling, F. H. Görlitz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 171; (i) H. Schumann, B. C. Wassermann, S. Schutte, B. Heymer, S. Nickel, T. D. Seuß, S. Wernik, J. Demtschuk, F. Girgisdies, R. Weimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2081.
- [2] (a) D. Erdmann, M. E. van Ghemen, L. Pohl, H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, M. Heyen, H. Jürgensen, Merck Patent GmbH, DE 3631469, 1986; EP 0260534, 1987 [C. A. **1988**, 109, 42300]; (b) M. Hostalek, L. Pohl, D. Erdmann, H. Schumann, U. Hartmann, M. Heyen, H. Jürgensen, Merck Patent GmbH, DE 3726485, 1987; WO 89/01479, 1988; EP 0325651, 1988 [C. A. **1989**, 111, 23712]; (c) L. Pohl, M. Hostalek, B. Benz, H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, Merck Patent GmbH, DE 3913165, 1989; EP 0399190, 1990 [C. A. **1991**, 114, 122693]; (d) H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, *Polyhedron* **1990**, 9, 353; (e) L. Pohl, M. Hostalek, H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, A. Brauers, G. K. Regel, R. Hövel, P. Balk, F. Scholz, *J. Cryst. Growth* **1991**, 107, 309; (f) H. Schumann, T. D. Seuß, H. Hemling, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 81; (g) L. Pohl, H. Schumann, W. Wassermann, U. Hartmann, T. Seuß, Merck Patent GmbH, DE 4109723, 1991; EP 0507129, 1992 [C. A. **1993**, 118, 39151]; (h) H. Schumann, W. Wassermann, T. Seuß, O. Just, L. Pohl, Merck Patent GmbH, DE 4213292, 1992; WO 93/22472, 1993 [C. A. **1994**, 121, 23382]; (i) L. Pohl, H. Schumann, C. Marschall, Merck Patent GmbH, DE 4217735, 1992; WO 93/24675, 1993; EP 0597073, 1993 [C. A. **1994**, 120, 335717].
- [3] (a) L. Pohl, E. Poetsch, H.-L. Hirsch, H. Schumann, K. Weiss, K.-H. Thiele, Merck Patent GmbH, DE 4240294, 1992; DE 4306569, 1993; WO 94/12278, 1993; EP 0625928, 1993; US 5468707, 1994 [C. A. **1995**, 122, 106765]; (b) L. Pohl, E. Poetsch, H. Schumann, K. Weiss, H.-L. Hirsch, DE 4309821, 1993; WO 94/22576, 1994; EP 0690748, 1994 [C. A. **1995**, 122, 10253]; (c) E. Poetsch, L. Pohl, U. Dümichen, E. Hecht, K. Weiss, E. M. Auth, T. Metzner, H. Schumann, C. Wassermann, M. Frick, B. Heymer, S. Schutte, Merck Patent GmbH, DE 19753135, 1997; EP 0919557, 1998 [C. A. **1999**, 131, 19430].
- [4] (a) W. Baidossi, A. Rosenfeld, B. C. Wassermann, S. Schutte, H. Schumann, J. Blum, *Synthesis* **1996**, 1127; (b) W. Baidossi, J. Blum, M. Frick, D. Gelman, B. Heymer, H. Schumann, S. Schutte, E. Shakh in *Organic Synthesis via Organometallics, OSM 5* (Hrsg.: G. Helmchen, J. Dibo, D. Flubacher, B. Wiese), Vieweg & Sohn, Braunschweig 1997, S. 51; (c) J. Blum, D. Gelman, W. Baidossi, E. Shakh, A. Rosenfeld, Z. Aizenshtat, B. C. Wassermann, M. Frick, B. Heymer, S. Schutte, S. Wernik, H. Schumann, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8681; (d) J. Blum, D. Gelman, Z. Aizenshtat, S. Wernik, H. Schumann, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5611; (e) J. Blum, O. Berlin, D. Milstein, Y. Ben-David, B. C. Wassermann, S. Schutte, H. Schumann, *Synthesis* **2000**, 571; (f) D. Gelman, H. Schumann, J. Blum, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 7555; (g) J. Blum, J. A. Katz, N. Jaber, M. Michman, H. Schumann, S. Schutte, J. Kaufmann, B. C. Wassermann, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2001**, 165, 97.
- [5] H. Schumann, K. Herrmann, J. Demtschuk, S. H. Mühle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1107.
- [6] G. Bähr, G. E. Müller, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 1765.
- [7] K.-H. Thiele, M. Heinrich, W. Brüser, S. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 432, 221.

- [8] H. Schmidbaur, W. Findeiss, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2187.
[9] P. Jutzi, M. Bangel, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, 15, 4559.
[10] G. G. Hoffmann, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 267, 229.
[11] J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 269.
[12] M. T. Taghiof, M. J. Heeg, M. Bailey, D. G. Dick, R. Kumar, D. G. Hendershot, H. Rahbarnoohi, J. P. Oliver, *Organometallics* **1995**, 14, 2903.
[13] A. Boardman, S. E. Jeffs, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 99, L39.
[14] G. G. Hoffmann, C. Burschka, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 965; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 970.
[15] H. S. Isom, A. H. Cowley, A. Decken, F. Sissingh, S. Corbelin, R. J. Lagow, *Organometallics* **1995**, 14, 2400.
[16] (a) H. Schumann, M. Frick, B. Heymer, F. Girgsdies, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 117; (b) F. Girgsdies, *Dissertation*, Technische Univ. Berlin 1999.
[17] F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1020; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 990.
[18] K. C. Ramey, J. F. O'Brian, I. Hasegawa, A. E. Borchert, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 3418.
[19] T. W. Dolzine, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1737.
[20] L. Leger, M. Saquet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 657.
[21] R. A. Braun, D. C. Brown, R. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2823.
[22] (a) R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 851; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 861; (b) J. W. Akitt in *Multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mason), Plenum, New York 1987, Kap. 9; (c) R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, 155.
[23] J. Müller, U. Englert, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 493.
[24] C. Böker, M. Noltemeyer, H. Gornitzka, B. O. Kneisel, M. Teichert, R. Herbst-Irmer, A. Meller, *Main Group Met. Chem.* **1998**, 21, 565.
[25] D. A. K. Coggin, P. E. Fanwick, M. A. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1127.
[26] T. D. Seuß, *Dissertation*, Technische Univ. Berlin 1992.
[27] G. Müller, J. Lachmann, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48 b, 1544.
[28] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures*, Univ. Göttingen 1986.
[29] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Univ. Göttingen 1993.
[30] L. Zsolnai, H. Pritzkow, *ZORTEP, ORTEP-Program for PC*, Univ. Heidelberg 1994.