

Substitutionsreaktionen an Galliumhalogeniden mit Silylsulfiden

Gerhard G. Hoffmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 7. März 1983

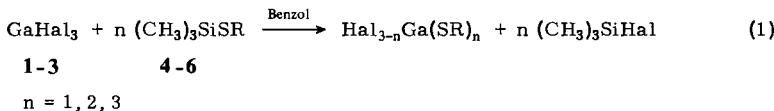
Die Galliumhalogenide GaCl_3 , GaBr_3 und GaI_3 (**1**, **2** und **3**) reagieren mit den Silylsulfiden $(\text{CH}_3)_3\text{SiSCH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiSC}_6\text{H}_5$ (**4**, **5** und **6**) in Benzol unter Bildung der extrem feuchtigkeitsempfindlichen Mono-, Bis- und Tris(alkyl- bzw. phenylthio)gallane **7 – 22**. Spektroskopische Daten sowie einige physikalische und chemische Eigenschaften der neuen Verbindungen werden mitgeteilt. Der mögliche Bildungsmechanismus und ein interessantes strukturelles Phänomen der Diiod(alkylthio)gallane **12**, **13** werden diskutiert.

Substitution Reactions on Gallium Halides with Silyl Sulfides

The reactions between the gallium halides (**1**, **2**, and **3**) and the silyl sulfides $(\text{CH}_3)_3\text{SiSCH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$, and $(\text{CH}_3)_3\text{SiSC}_6\text{H}_5$ (**4**, **5**, and **6**) in benzene result in the formation of the extremely moisture-sensitive mono-, bis-, and tris(alkyl- and phenylthio)gallanes (**7 – 22**). Spectra as well as some physical and chemical properties of the new compounds are given. The possible mechanism of formation and an interesting structural phenomenon of the diodo(alkylthio)gallanes **12**, **13** are discussed.

In den letzten Jahren waren zahlreiche Arbeiten den Bor-Chalkogen-Verbindungen gewidmet^{1,2)}. Dagegen blieb die Chemie des Galliums mit schwefelhaltigen Substraten nur wenig beachtet^{3–10)}; Substitutionsreaktionen an Galliumtrihalogeniden wurden bisher in der Literatur überhaupt nicht erwähnt.

Einen eleganten Zugang zu (Alkylthio)- und (Phenylthio)gallanen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Hal}_{3-n}\text{Ga}(\text{SR})_n$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I ; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$; $n = 1, 2$ und 3) sollte die Umsetzung (**1**) bieten.

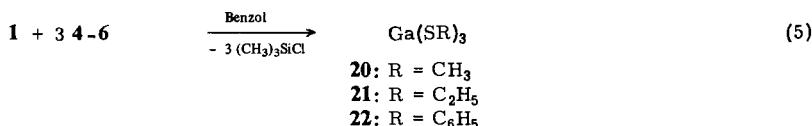
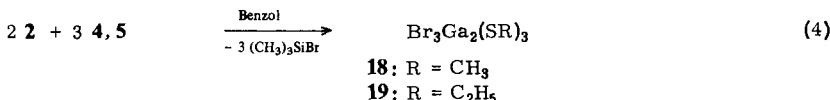
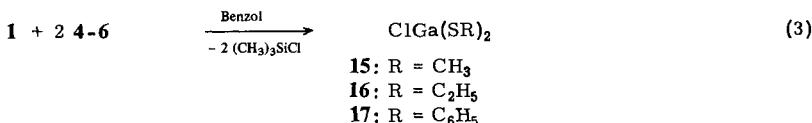
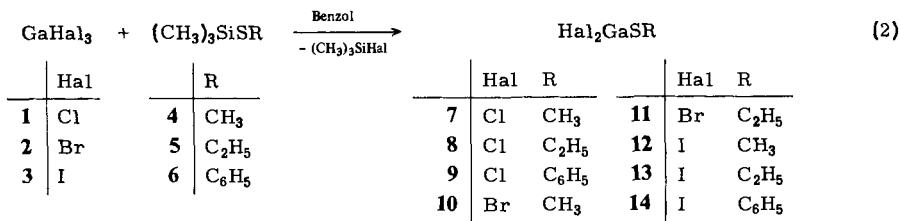


Für die Produkte $\text{Hal}_{3-n}\text{Ga}(\text{SR})_n$ müssen verschiedene dimere, trimere bzw. oligomere und polymere Strukturen in Betracht gezogen werden.

Darstellung der Verbindungen

Die Reaktionen zwischen den Galliumhalogeniden **1 – 3** und den Silylsulfiden **4 – 6** im molaren Verhältnis 1:1 verlaufen glatt nach (**2**) unter Bildung des jeweiligen Tri-

methylhalogensilans und der gewünschten Monomercaptide **7 – 14** in Ausbeuten über 50% (für die Thiogallane).



Die analogen Reaktionen im molaren Verhältnis 1:2 (Galliumhalogenid zu Silylsulfid) verlaufen nur noch im Falle von **1** nach Gleichung (3). Mit **2** bilden sich **18** und **19** nach (4). **3** reagiert ausschließlich zu den Monomercaptiden.

Bei den Umsetzungen im Verhältnis 1:3 (Galliumhalogenid:Silylsulfid) erhält man mit Galliumtrichlorid die erwarteten Verbindungen nach (5). 2 reagiert wieder zu **18** und **19**, während mit **3** auch hier ausschließlich die monosubstituierten Verbindungen **12 – 14** anfallen.

Alle beschriebenen Reaktionen laufen unter leichter Wärmetönung ab. Bei den Reaktionen von **2** und **3** ändern auch Temperaturerhöhung und Verlängerung der Reaktionszeit nichts am Reaktionsverlauf; es werden immer die gleichen Produkte gebildet.

Die Monomercaptide sind ausnahmslos farblose Feststoffe, die gut in Benzol, chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie Schwefelkohlenstoff löslich sind. Sie lassen sich aus ihren Lösungen mit unpolaren Lösungsmitteln, wie *n*-Hexan, wieder ausfällen, mit Ausnahme der Iodide, die als Öle anfallen. Sie sind alle extrem hydrolyseempfindlich.

Die Dimercaptide **15 – 17** sind farblose Öle, die leicht in Benzol, chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie Schwefelkohlenstoff aufgenommen werden können. Mit unpolaren Lösungsmitteln, wie *n*-Hexan, lassen sie sich aus ihren Lösungen wieder ausfällen. Beim längeren Stehenlassen unter Stickstoff werden die Öle zunehmend viskoser und lassen sich schließlich nicht mehr lösen, was für eine zunehmende Polymerisierung spricht. Beim Rühren in den oben genannten Lösungsmitteln kristallisieren die Öle als farblose mikrokristalline Feststoffe aus.

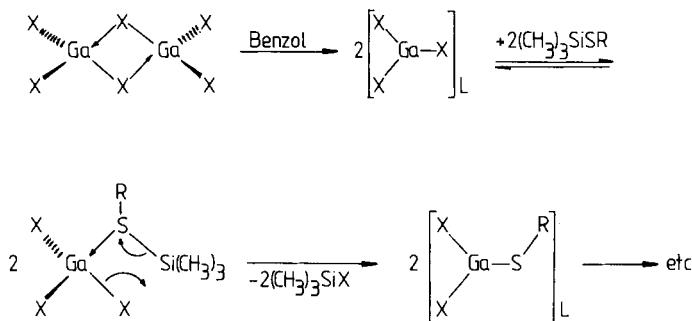
Die Trimercaptide **20 – 22** sind, im Gegensatz zu den in Lit.⁷⁾ beschriebenen Verbindungen, hochviskose Öle, die die gleichen Eigenschaften wie die Dimercaptide zeigen.

Die Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Br}_3\text{Ga}_2(\text{SR})_3$ (**18** und **19**) sind kristalline, leicht rosa gefärbte Verbindungen, die die gleichen Eigenschaften haben wie die Monomercaptide.

Mechanismus der Reaktion

Die Bildung dieser Mercaptidverbindungen kann man sich wie in Schema 1 vorstellen.

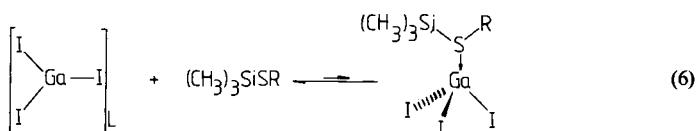
Schema 1



$X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$, $L = \text{Benzol}$

Im Gegensatz zu **1** und **2** bleibt die Reaktion mit **3** auf der Stufe des Thioetherkomplexes stehen (was $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbar ist). Erst beim Abziehen des Lösungsmittels fällt ein Öl an, aus dem das Monomercaptid auskristallisiert.

Die geringe Bildungstendenz der Iod(alkyl- und phenylthio)gallane lässt sich möglicherweise auf sterische Gründe zurückführen, welche eine Verschiebung des Gleichgewichts (6) auf die Seite der Edukte bewirken sollten. Eine weitere Erklärung kann in der geringen Bildungstendenz von Iodtrimethylsilan zu finden sein.



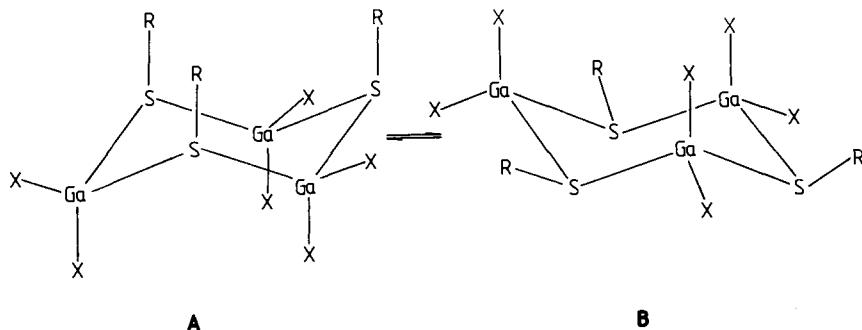
$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, L = \text{Benzol}$

Warum die Reaktivität der Galliumhalogenide **1 – 3** entgegen der Lewis-Acidität, die erwartungsgemäß bei **3** am stärksten sein sollte, verläuft, kann beim gegenwärtigen Stand der Untersuchungen noch nicht mit letzter Sicherheit erklärt werden. Allerdings haben auch Redoxreaktionen von **3** mit Disulfiden ergeben, daß jeweils immer nur ein

Iodatom durch ein Mercaptid ersetzt wird, unabhängig davon, in welchen Konzentrationen die beiden Reaktionspartner zueinander eingesetzt werden¹²⁾.

Überlegungen zur Struktur der (Alkylthio)- und (Phenylthio)gallane

Bereits die dimeren Verbindungen können in verschiedenen sterischen Anordnungen vorliegen (*cis*, *trans*; *syn*, *anti*). Molmassebestimmungen in Benzol haben allerdings gezeigt, daß die Mono(alkyl- und phenylthio)gallane, mit Ausnahme von Diiod(phenylthio)gallan, trimer vorliegen. Daraus lassen sich folgende sterische Anordnungen ableiten: Bei den Verbindungen 7 – 11 werden wegen des großen Unterschieds der Elektronegativität von Halogen und Schwefel schwefelverbrückte Strukturen A, B angenommen.



Die ¹H-NMR-Spektren der Thiogallane zeigen bei Raumtemperatur scharfe Signale. Bei den Verbindungen 7 – 9 treten Verbreiterungen dieser Signale unterhalb – 40°C auf. Bei den analogen Verbindungen 10 und 11 findet man dieses bereits zwischen + 5 und – 20°C, während bei – 40°C wieder scharfe Signale zu beobachten sind.

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren der (Alkylthio)- und (Phenylthio)gallane (*J* = 8 Hz bei allen t und q)

	δ	Zuordnung		δ	Zuordnung
7 ^{a)}	1.82 s	CH ₃ S	14 ^{b)}	7.42 m	C ₆ H ₅ S
8 ^{a)}	2.96 q	–CH ₂ S –	15 ^{a)}	2.13 s	CH ₃ S
	1.12 t	CH ₃	16 ^{a)}	2.93 q	–CH ₂ S –
9 ^{b)}	7.23 m	C ₆ H ₅ S		1.23 t	CH ₃
10 ^{a)}	1.73 s	CH ₃ S	17 ^{b)}	7.32 m	C ₆ H ₅ S
11 ^{a)}	2.85 q	–CH ₂ S –	18 ^{a)}	1.95 s	CH ₃ S
	1.05 t	CH ₃		1.87 s	CH ₃ S
12 ^{a)}	1.88 s	CH ₃ S verbrückt	19 ^{a)}	2.90 q	–CH ₂ S –
	1.58 s	CH ₃ S endständig		1.23 t	CH ₃
13 ^{a)}	3.00 q	–CH ₂ S – verbrückt	20 ^{a)}	2.13 s	CH ₃ S
	2.60 q	–CH ₂ S – endständig	21 ^{a)}	2.91 q	–CH ₂ S –
	1.23 t	CH ₃ verbrückt		1.26 t	CH ₃
	0.90 t	CH ₃ endständig	22 ^{b)}	7.20 s	C ₆ H ₅ S

^{a)} Benzol. – ^{b)} CH₂Cl₂.

Tab. 2. IR-Spektren der (Alkylthio)- und (Phenylthio)gallane

7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	v		
972 s	966 s	998 vs	968 s	966 s	964 s	965 s	998 vs	965 m	967 s	1000 vs	966 m	966 s	968 s	967 s	1000 vs			
		917 vs	945 w	892 w				935 w	840 w		909 s	898 m	846 s	843 w	842 m	962 m		
801 w	801 w		805 m	805 w	802 w	800 w		836 w	800 m	799 m	834 m	801 m		799 m	799 m	908 s		
										811 m						834 m		
739 s	767 s	745 sh	737 s	717 m	765 sh	718 s	715 m	774 s	739 s	760 m	721 m	719 m	735 b	719 m	765 s	772 s	CS	
			690 s			678 s			691 s	680 w		680 w	685 b	685 b	760 sh	735 m	763 s	CS
670 s		683 vs	671 s		670 sh	626 s	685 sh	569 w		670 sh			575 m	670 m	681 vb	718 m	737 b	
																682 b		
420 b	410 sh	461 m	473 vb					477 s			400 vb	400 vb	400 vb	400 vb	400 b	400 b	475 b	
411 b	403 b	430 sh	411 b	—	—	—	—	—	—	—	393 b	360 b	330 sh	315 m	315 m	300 vb	335 b	434 b
386 b	370 b	391 b	345 sh	397 b				380 b	337 m	305 m	305 m	330 sh	315 m	315 m	300 vb	300 m	387 s	
308 b	321 m	313 m	330 vb	320 b	286 m	300 b	305 m		264 m	255 m	255 m	255 m	259 m	259 m	275 m	313 s	352 s	GaCl
—	—	—	—	290 b	292 b	—	—	—	—	—	—	—	—	285 m	280 vb	—	—	361 s
210 w	215 w	214 w	236 s	220 w	215 m	235 w	230 s	215 w	235 w	215 w	212 vs	235 w	210 w	210 w	235 m	208 s	300 m	GaS
																	Gal	
																	GaS	

Aus diesen Gründen erscheint eine Diskussion der Anordnung der Gruppen R am Schwefel (axial, äquatorial) sowie der Anordnung des Ringsystems (Sessel-Wanne) zumindest bei Raumtemperatur wenig sinnvoll, da scharfe Signale eine ständige Umorientierung vermuten lassen. Die Tatsache, daß bei **10** und **11** bei tiefer Temperatur wieder scharfe Signale auftreten, deutet darauf hin, daß das Ringsystem in einer stabilen Konformation (Sessel) gehalten wird.

Ein interessantes Phänomen zeigt sich bei den Diiodmonomercaptiden **12** und **13**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man bei Raumtemperatur unmittelbar nach dem Lösen der Substanzen zwei scharfe Signalgruppen im Verhältnis 1 : 1. Beim Stehenlassen verbreitern sich beide Gruppen irreversibel. Bei einer Temperaturerhöhung koaleszieren die beiden Signalgruppen, um bei + 78 °C ein einziges Signal mit breiten Linien zu ergeben. Bei tiefen Temperaturen nimmt die Intensität der Signalgruppe bei höherem Feld zu, die der Signalgruppe bei tieferem Feld dagegen ab; gleichzeitig findet man wieder scharfe Signale. Bei – 78 °C verbleibt ausschließlich die Signalgruppe bei höherem Feld. Dieses Phänomen deutet darauf hin, daß die Diiod(alkylthio)gallane keine einheitliche Struktur besitzen. Es müssen sowohl schwefel- als auch iodverbrückte Spezies diskutiert werden, was bei dem geringen Elektronegativitätsunterschied von Iod und Schwefel nicht außergewöhnlich wäre. Bei Raumtemperatur liegen beide Spezies gleichberechtigt nebeneinander vor und wandeln sich ständig ineinander um (Verbreiterung beider Signalgruppen). Bei tiefen Temperaturen wird eine Spezies bevorzugt gebildet; da bei einer Schwefelbrücke die Ladungsdichte am organischen Rest stärker erniedrigt sein sollte als bei einem unverbrückten endständigen Schwefelatom, sollte dies die schwefelverbrückte Verbindung sein. (Nach dem erfolgreichen Züchten geeigneter Einkristalle und deren Strukturaufklärung kann studiert werden, ob sich von diesem Strukturisomeren aus dieselben Phänomene ergeben, wie sie durch die NMR-Untersuchungen nahegelegt werden.)

Die Monochlorbis(alkylthio)- und -bis(phenylthio)gallane **15 – 17** zeigen die Eigenheit, daß sie sich mit der Zeit in eine unlösliche Spezies umwandeln. Eindeutige Strukturaussagen lassen sich deshalb zur Zeit nicht machen, jedoch sollte die Möglichkeit einer Umwandlung monomerer bzw. trimerer Spezies in oligomere diskutiert werden. Die gleichen Aussagen lassen sich auch bei den Tris(alkyl- bzw. phenylthio)gallanen **20 – 22** machen.

Spektroskopische Untersuchungen

a) Von allen Verbindungen konnten $^1\text{H-NMR-Spektren}$ aufgenommen werden. Die Spektren der frisch hergestellten Bis- bzw. Tris(alkyl- und phenylthio)gallane zeigen keinerlei Besonderheiten, die Signale sind scharf ausgebildet. Allgemein läßt sich aussagen, daß die zum Schwefel α -ständigen Methylenprotonen im Vergleich zu den Silylsulfiden eine Verschiebung zu tieferem Feld erfahren. Die Spektren sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

b) In den *Infrarotspektren* (Tab. 2) liegen die antisymmetrischen C – S-Schwingungen bei 760 – 715 cm^{-1} ; die Gallium-Schwefel-Streckschwingungen sind bei 330 – 290 und 240 – 205 cm^{-1} zu finden.

Herrn Prof. Dr. M. Schmidt danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeiten, dem *Verband der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Feststoffe als Nujolverreibung, Öle direkt als Film, Gerät Perkin-Elmer 283. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte Varian XL 100 und Varian T 60. – Schmelzpunkte: Gerät Du Pont Thermal Analyser. – C,H-Analysen: Carlo Erba 1106; Schwefel und Iod wurden nach Schöniger¹³⁾, Chlor und Brom nach Volhardt¹⁴⁾, Gallium komplexometrisch¹⁵⁾ bestimmt. – Molmassen: Gerät Knauer Dampfdruckosmometer.

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. – Galliumtrichlorid¹⁶⁾, -tribromid¹⁷⁾ und -triiodid¹⁸⁾ wurden direkt aus den Elementen dargestellt. Die Silylsulfide ($\text{CH}_3)_3\text{SiSR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) (4–6) wurden nach Literatur-Verfahren synthetisiert^{19–23)}.

Tab. 3. Eigenschaften der (Alkylthio)- und (Phenylthio)gallane

Nr.	Zers.-P. °C	Ausb. %	Summenformel (Molmasse)	Molmasse ^{a)} (AG) ^{b)} Benzol	Analyse					
					C	H	Hal	Ga	S	
7	131	67	$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{GaS}$ (187.7)	580 (3)	Ber. Gef.	6.39 6.49	1.61 1.51	37.77 37.7	37.14 37.5	17.08 17.3
8	110	50	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{GaS}$ (201.7)	620 (3)	Ber. Gef.	11.91 12.21	2.48 2.69	35.14 35.1	34.56 34.3	15.89 15.3
9	167	93	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{GaS}$ (249.8)	725 (3)	Ber. Gef.	28.85 28.81	2.02 2.12	28.38 28.5	27.92 27.7	12.84 12.3
10	166	99	$\text{CH}_3\text{Br}_2\text{GaS}$ (276.6)	833 (3)	Ber. Gef.	4.34 4.77	1.09 1.16	57.77 58.0	25.20 25.1	11.59 11.7
11	104	99	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2\text{GaS}$ (290.6)	850 (3)	Ber. Gef.	8.26 7.99	1.73 1.73	54.98 55.2	23.99 23.3	11.03 11.0
12	121	57	$\text{CH}_3\text{GaI}_2\text{S}$ (370.6)	1169 (3)	Ber. Gef.	3.24 3.29	0.816 0.837	68.48 68.9	18.81 18.5	8.65 8.71
13	79	59	$\text{C}_2\text{H}_5\text{GaI}_2\text{S}$ (384.6)	1208 (3)	Ber. Gef.	6.24 6.31	1.31 1.34	65.98 65.6	18.13 17.9	8.24 8.43
14	192	55	$\text{C}_6\text{H}_5\text{GaI}_2\text{S}$ (432.7)	445 (1)	Ber. Gef.	16.65 16.60	1.16 1.44	58.66 58.4	16.11 16.0	7.41 7.44
15	117	99	$\text{C}_2\text{H}_6\text{ClGaS}_2$ (199.4)	–	Ber. Gef.	12.05 12.29	3.03 2.77	17.78 17.7	34.97 34.7	32.16 31.9
16	72	77	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ClGaS}_2$ (227.4)	–	Ber. Gef.	21.12 20.93	4.43 4.13	15.59 15.1	30.66 30.1	28.19 27.3
17	173	75	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClGaS}_2$ (323.5)	–	Ber. Gef.	44.55 44.83	3.12 3.41	10.96 10.2	21.55 21.5	19.82 19.1
18	110	94	$\text{C}_3\text{H}_9\text{Br}_3\text{Ga}_2\text{S}_3$ (520.4)	–	Ber. Gef.	6.92 7.34	1.74 1.68	46.06 46.1	26.79 27.1	18.48 18.0
19	112	97	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{Ga}_2\text{S}_3$ (562.5)	–	Ber. Gef.	12.81 12.62	2.69 2.86	42.61 42.0	24.79 24.7	17.09 17.3
20	60	87	$\text{C}_3\text{H}_9\text{GaS}_3$ (211.0)	–	Ber. Gef.	17.08 17.09	4.29 3.97	–	33.04 32.5	45.58 45.3
21	86	97	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{GaS}_3$ (253.1)	–	Ber. Gef.	28.47 28.47	5.97 5.92	–	27.55 27.4	38.00 38.3
22	167	98	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{GaS}_3$ (397.2)	–	Ber. Gef.	54.43 54.12	3.81 3.67	–	17.55 17.5	24.21 24.4

^{a)} Dampfdruckosmetrisch. – ^{b)} Assoziationsgrad.

Dichlor(methylthio)gallan (7): Zu einer Lösung von 1.82 g (10.3 mmol) **1** in 20 ml Benzol werden langsam 1.25 g (10.4 mmol) **4** in 10 ml Benzol getropft; dabei kann eine leichte Wärmetönung festgestellt werden. Anschließend wird 1 h gerührt. Beim Einengen der Lösung fällt ein farbloser, kristalliner Feststoff aus, der abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet wird.

Dichlor(ethylthio)gallan (8): Durchführung und Aufarbeitung wie bei **7**. Ansatz: 1.04 g (5.91 mmol) **1** und 0.792 g (5.90 mmol) **5**. Produkt farblos.

Dichlor(phenylthio)gallan (9): Wie bei **7** aus 1.90 g (10.79 mmol) **1** und 2.00 g (10.97 mmol) **6**. Produkt farblos.

Dibrom(methylthio)gallan (10): Wie bei **7** aus 2.70 g (8.73 mmol) **2** und 1.05 g (8.73 mmol) **4**. Produkt farblos.

Dibrom(ethylthio)gallan (11): Wie bei **7** aus 3.30 g (10.7 mmol) **2** und 1.40 g (10.4 mmol) **5**. Produkt farblos.

Diiod(methylthio)gallan (12): Zu einer Suspension von 3.20 g (7.10 mmol) **3** in 20 ml Benzol werden langsam 0.860 g (7.15 mmol) **4** in 10 ml Benzol getropft; dabei löst sich **3** unter Wärmeentwicklung auf. Anschließend wird noch 1 h gerührt. Beim Abziehen des Lösungsmittels fällt ein Öl an, aus dem innerhalb von 3 Tagen eine farblose Substanz kristallisiert, die abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet wird.

Ansätze im Verhältnis 1:2 bzw. 1:3 (**3:4**) ergeben das gleiche Produkt; das gleiche gilt auch für **13** und **14**.

(Ethylthio)diiodgallan (13): Wie bei **12** aus 3.00 g (6.66 mmol) **3** und 0.890 g (6.63 mmol) **5**. Produkt farblos.

Diiod(phenylthio)gallan (14): Wie bei **12** aus 2.10 g (4.66 mmol) **3** und 0.850 g (4.66 mmol) **6**. Produkt farblos.

Chlorbis(methylthio)gallan (15): 1.60 g (9.09 mmol) **1** und 2.19 g (18.2 mmol) **4** werden wie bei **7** zur Reaktion gebracht. Beim Abziehen des Lösungsmittels fällt ein in Benzol leicht lösliches Öl an, das nicht unmittelbar zur Kristallisation gebracht und auch nicht unzersetzt destilliert werden kann.

Chlorbis(ethylthio)gallan (16): Wie bei **15** aus 1.40 g (7.95 mmol) **1** und 2.20 g (16.4 mmol) **5**. Farbloses, nicht unzersetzt destillierbares Öl.

Chlorbis(phenylthio)gallan (17): Wie bei **15** aus 1.90 g (10.8 mmol) **1** und 4.00 g (21.9 mmol) **6**. Farbloses, nicht unzersetzt destillierbares Öl.

Tribromtris(methylthio)digallan (18): 3.30 g (10.7 mmol) **2** und 2.60 g (21.6 mmol) **4** werden wie unter **7** zur Reaktion gebracht. Produkt leicht rosa gefärbt. Ansätze im Verhältnis 1:3 (**2:4**) ergeben das gleiche Produkt; dasselbe gilt auch für **19**.

Tribromtris(ethylthio)digallan (19): Wie bei **7** aus 3.30 g (10.7 mmol) **2** und 2.80 g (20.9 mmol) **5**. Produkt leicht rosa gefärbt.

Tris(methylthio)gallan (20): Wie bei **15** aus 2.30 g (13.1 mmol) **1** und 4.70 g (39.1 mmol) **4**. Farbloses, nicht unzersetzt destillierbares Öl.

Tris(ethylthio)gallan (21): Wie bei **15** aus 1.40 g (7.95 mmol) **1** und 3.30 g (24.6 mmol) **5**. Farbloses, nicht unzersetzt destillierbares Öl.

Tris(phenylthio)gallan (22): Wie bei **15** aus 1.90 g (10.8 mmol) **1** und 6.00 g (32.9 mmol) **6**. Farbloses, nicht unzersetzt destillierbares Öl.

- 1) Z. B. M. Schmidt und W. Siebert, Allg. Prakt. Chem. **22**, 263 (1971), und dort zit. Lit., und W. Siebert, Habilitationsschrift Univ. Würzburg 1971, und dort zit. Lit.
- 2) Z. B. H. Fußstetter, H. Nöth, K. Peters, H. G. von Schnering und J. C. Hoffmann, Chem. Ber. **113**, 3881 (1980), und dort zit. Lit., und H. Nöth und R. Staudigl, Z. Anorg. Allg. Chem. **481**, 41 (1981), und dort zit. Lit.
- 3) R. Haran, J.-P. Laurent und G. Commenges, Org. Magn. Reson. **5**, 463 (1973).
- 4) J. C. Carter, R. Haran und G. Jugie, C. R. Acad. Sci., Ser. C **282**, 623 (1976).
- 5) G. E. Coates, J. Chem. Soc. **1951**, 2003.
- 6) G. E. Coates und R. G. Hayter, J. Chem. Soc. **1953**, 2519.
- 7) J. M. Viktorova, N. J. Sheverdina und K. A. Kocheskova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **198**, 94 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 49184a (1971)].
- 8) J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. **38b**, 129 (1971).
- 9) T. Halder, H. D. Hausen und J. Weidlein, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 773 (1980).
- 10) Takeda Chemical Industries, Ltd. (Erf. R. Okawara und K. Yasuda), Jap. Pat. 7032692 (21. Okt. 1970), Appl. 04. 04. 1967 [Chem. Abstr. **74**, 112621n (1971)].
- 11) K. H. von Dahlen und K. Dehnicke, Chem. Ber. **110**, 383 (1977).
- 12) G. G. Hoffmann, noch unveröffentlicht.
- 13) W. Schöniger, Mikrochim. Acta **1956**, 869.
- 14) G. Jander, K. F. Jahr und H. Knoll, Maßanalyse, Walter der Gruyter, Berlin 1966.
- 15) Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex, E. Merck, Darmstadt.
- 16) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 2, 3. Aufl., S. 851, Verlag Enke, Stuttgart 1978.
- 17) Lit. ¹⁶, S. 853.
- 18) F. Kutek, Collect. Czech. Chem. Commun. **31**, 1875 (1966) [Chem. Abstr. **54**, 12856i (1960)].
- 19) E. W. Abel, J. Chem. Soc. **1960**, 4406.
- 20) E. W. Abel, D. A. Armitage und D. B. Brady, J. Organomet. Chem. **5**, 131 (1966).
- 21) M. E. Peach und H. G. Spinney, Can. J. Chem. **49**, 644 (1971).
- 22) K. A. Hooton und A. L. Allred, Inorg. Chem. **4**, 671 (1965).
- 23) J. W. Anderson und J. E. Drake, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 1007 (1971).

[78/83]