

# Komplexverbindungen von Trihalogeniden des Aluminiums und Galliums mit Thiolen, Schwefelwasserstoff und Selenolen

Gerhard G. Hoffmann

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

Eingegangen am 18. September 1984

Die Trihalogenide des Aluminiums  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{AlI}_3$  (1, 2 und 3) sowie des Galliums  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{GaBr}_3$  und  $\text{GaI}_3$  (4, 5 und 6) reagieren mit einer Reihe von Thiolen  $\text{RSH}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{Ph}$ ) (7–11) in Benzol unter Bildung ihrer Komplexe 12–34. Mit den Indium-halogeniden  $\text{InCl}_3$  (35) und  $\text{InI}_3$  (36) konnten dagegen bisher keine analogen Anlagerungsprodukte in Substanz erhalten werden, aber im Falle von 36  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnten die bisher unbekannten  $\text{H}_2\text{S}$ -Komplexe 40–42 von 4–6 isoliert werden. 5 und 6 bilden auch mit Selenolen  $\text{RSeH}$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) (43–45) eine Reihe stabiler Addukte (46–49). Spektroskopische Daten sowie einige chemische und physikalische Eigenschaften der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

## Complexes from the Trihalides of Aluminium and Gallium with Thiols, Hydrogen Sulfide, and Selenols

Trihalides of aluminium (1, 2, and 3) as well as gallium (4, 5, and 6) react with a great variety of thiols  $\text{RSH}$  (7–11) in benzene to form the corresponding complexes 12–34. In contrast, analogous addition compounds of the indium trihalides 35 and 36 cannot yet be isolated, but  $^1\text{H}$  NMR spectra of the reaction mixtures of 36 give evidence for these compounds in solution. Moreover, the hitherto unknown  $\text{H}_2\text{S}$  complexes 40–42 of 4–6 can be isolated. 5 and 6 and the selenols 43–45 afford the stable adducts 46–49. Spectra as well as some physical and chemical properties of the new compounds are reported.

Anlagerungsprodukte von Thiolen an Borhalogenide sind schon seit 1931 bekannt<sup>1)</sup>. Diese Verbindungen sind allerdings nur bei Temperaturen unter 0°C stabil und zerfallen bereits beim leichten Erwärmen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in die Dihalogen(organylthio)borane<sup>1–4)</sup>.

Von den höheren Homologen des Bors ist bisher nur eine Koordinationsverbindung ( $\text{AlBr}_3 \cdot \text{HSCH}_3$ ) beschrieben und näher untersucht<sup>5)</sup>. Vor kurzem ist es aber gelungen<sup>6)</sup>, die ersten stabilen Vertreter dieser Verbindungsklasse mit Galliumhalogeniden zu synthetisieren.

Um zu einem besseren Verständnis über die Reaktivität der Metall(III)-halogenide dieser Gruppe mit Chalkogenolen zu gelangen, lag es nahe, weitere Komplexverbindungen dieser Trihalogenide mit Thiolen und verwandten Verbindungen darzustellen und zu untersuchen.

## Darstellung der Addukte mit Thiolen sowie Schwefelwasserstoff

Sowohl die Aluminiumhalogenide **1 – 3** als auch die Galliumhalogenide **4 – 6** reagieren schon bei Raumtemperatur bereitwillig und quantitativ mit den Thiolen **7 – 11** nach (1) unter Bildung der Addukte **12 – 34**.

Als Lösungsmittel eignen sich Benzol,  $\text{CS}_2$  oder teilweise auch chlorierte Kohlenwasserstoffe (Ausnahme  $\text{AlHal}_3$ !) wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CHCl}_3$ . Die Komplexverbindungen verbleiben beim Abziehen des Lösungsmittels zumeist als Öle (siehe hierzu auch Tab. 9 und 10).

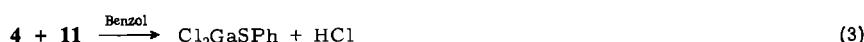


**1 – 6**      **7 – 11**      **12 – 34**

	M	Hal	R	M	Hal	R	M	Hal	R		
<b>1</b>	Al	Cl	<b>7</b> $\text{CH}_3$	<b>12</b>	Al	Cl	$\text{CH}_3$	<b>23</b>	Ga	Cl	$\text{C}_3\text{H}_7$
<b>2</b>	Al	Br	<b>8</b> $\text{C}_2\text{H}_5$	<b>13</b>	Al	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5$	<b>24</b>	Ga	Cl	$i\text{-C}_3\text{H}_7$
<b>3</b>	Al	I	<b>9</b> $\text{C}_3\text{H}_7$	<b>14</b>	Al	Cl	Ph	<b>25</b>	Ga	Br	$\text{CH}_3$
<b>4</b>	Ga	Cl	<b>10</b> $i\text{-C}_3\text{H}_7$	<b>15</b>	Al	Br	$\text{CH}_3$	<b>26</b>	Ga	Br	$\text{C}_2\text{H}_5$
<b>5</b>	Ga	Br	<b>11</b> Ph	<b>16</b>	Al	Br	$\text{C}_2\text{H}_5$	<b>27</b>	Ga	Br	$\text{C}_3\text{H}_7$
<b>6</b>	Ga	I		<b>17</b>	Al	I	$\text{CH}_3$	<b>28</b>	Ga	Br	$i\text{-C}_3\text{H}_7$
				<b>18</b>	Al	I	$\text{C}_2\text{H}_5$	<b>29</b>	Ga	Br	Ph
				<b>19</b>	Al	I	$\text{C}_3\text{H}_7$	<b>30</b>	Ga	I	$\text{CH}_3$
				<b>20</b>	Al	I	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	<b>31</b>	Ga	I	$\text{C}_2\text{H}_5$
				<b>21</b>	Ga	Cl	$\text{CH}_3$	<b>32</b>	Ga	I	$\text{C}_3\text{H}_7$
				<b>22</b>	Ga	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5$	<b>33</b>	Ga	I	$i\text{-C}_3\text{H}_7$
								<b>34</b>	Ga	I	Ph



	Hal	Hal	R
<b>35</b>	Cl	<b>37</b>	I $\text{CH}_3$
<b>36</b>	I	<b>38</b>	I $\text{C}_2\text{H}_5$
		<b>39</b>	I Ph



Setzt man bei der Reaktion das Thiol im mehrfachen molaren Überschuß ein, erhält man trotzdem beim Aufarbeiten der Reaktionsmischung ausschließlich das 1:1-Addukt.

Alle beschriebenen Reaktionen laufen unter leichter Wärmetönung exotherm ab; suspendiertes Metall(III)-halogenid (z. B. **1 – 3**) löst sich sehr rasch bei der Zugabe des Thiols.

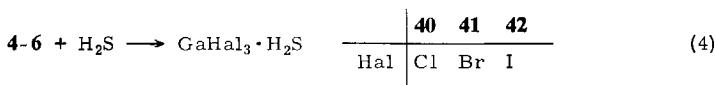
Die analogen Umsetzungen mit Indiumtrichlorid (**35**) führen überraschenderweise nicht zu den Addukten, **35** löst sich nicht bei Zugabe des Thiols; beim Aufarbeiten der Reaktionsmischung verbleibt nur unumgesetztes **35**. Suspziertes gelbes Indiumtriiodid (**36**) löst sich bei der Zugabe von Thiol unter Bildung einer farblosen Lösung

nach (2); beim Abziehen des Lösungsmittels (auch unter 0°C!) erhält man die Edukte unverändert zurück.

Ein interessantes Ergebnis zeigt die Umsetzung von **4** mit **11** nach (3); sie führt nicht zum erwarteten Addukt. Vielmehr kann Dichlor(phenylthio)gallan isoliert werden, welches bereits auf anderen Wegen dargestellt wurde<sup>7,8)</sup>. Dagegen bilden sowohl **5** als auch **6** mit **11** die erwarteten Addukte **29** bzw. **34**.

Anlagerungsverbindungen von Schwefelwasserstoff an Trihalogenide dieser Gruppe sind sowohl von Bor<sup>9-11)</sup> als auch von Aluminium<sup>5,12-20)</sup> bekannt.

Die Umsetzung der Galliumtrihalogenide mit H<sub>2</sub>S führt nach (4) ebenfalls zu den bisher noch nicht beschriebenen H<sub>2</sub>S-Addukten. Die Verbindungen fallen beim Abziehen des Lösungsmittels (es empfiehlt sich dabei, die Reaktionsmischung nicht über -20°C aufzutauen) als farblose Nadeln an.



Die Thiol-Addukte sind mit Ausnahme der Methanthiol- und Thiophenol-Komplexe meist farblose Öle. Die AlI<sub>3</sub>-Addukte sind tiefrote Verbindungen. Eine Ausnahme bildet das tiefviolette AlCl<sub>3</sub> · HSPh (**14**). Die Farbe dieser Verbindung lässt auf Radikalcharakter schließen<sup>21)</sup>. Alle Komplexe sind unter Normalbedingungen bemerkenswert stabil und lassen sich längere Zeit unter Stickstoff unzerstört aufbewahren (siehe hierzu aber auch Lit.<sup>5)</sup>). Sie zerfallen alle erst oberhalb Raumtemperatur, ein großer Teil der Verbindungen sogar weit oberhalb 100°C! Sie sind gut in Benzol, chlorierten Kohlenwasserstoffen und Schwefelkohlenstoff löslich und sind extrem hydrolyse- und alko-holyseempfindlich. Die Aluminiumverbindungen reagieren sehr stürmisch mit Wasser und Alkohol; sie rauchen deshalb an Luft.

Bei den H<sub>2</sub>S-Addukten handelt es sich um farblose Feststoffe (**40** ist hellgelb), die ebenfalls leicht in Benzol, chlorierten Kohlenwasserstoffen und Schwefelkohlenstoff löslich sind (**40** ist in allen genannten Lösungsmitteln sehr schwer löslich). Sie zerfallen oberhalb 40°C und sind erwartungsgemäß extrem hydrolyseempfindlich.

### Darstellung der Addukte mit Selenolen

Zum Vergleich sind einige Selenol-Addukte synthetisiert worden. Nach (5) gelangt man zu den gewünschten Addukten.



	R	Hal	R
<b>43</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>44</b>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>45</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	I	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
		<b>49</b>	I
			C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

Die dabei anfallenden hellgelben, hochviskosen Öle haben allerdings (ganz im Gegensatz zu den Thioladdukten, siehe dazu Lit.<sup>5)</sup>) einen so ausgesprochen ekel-

erregenden Geruch, daß auf die Darstellung weiterer Vertreter dieser Reihe verzichtet wurde.

## Überlegungen zur Stabilität und Struktur der Komplexe

Die Bildung aller Addukte kann man sich als Lewis-Säure-Base-Reaktion nach (1) vorstellen. Die außergewöhnliche Stabilität der gebildeten Komplexe lässt sich folgendermaßen hinreichend erklären: Einerseits verhindert die koordinative und elektronische Absättigung des Metallatoms eine Rückreaktion in (1); andererseits verschiebt die hohe Reaktivität des Halogenwasserstoffs im wasserfreien Medium das Gleichgewicht in (der hier sicher stark vereinfacht formulierten) Gleichung (6)



sicher auf die linke Seite. Ein Auffangen des Halogenwasserstoffs mit Hilfsbasen wie Trimethylamin ist bisher nicht gelungen, es bilden sich dabei vielmehr Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}][\text{MHal}_3(\text{SR})]$ , welche  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch am Beispiel von **26** nachgewiesen und durch Elementaranalyse bestimmt werden konnten.

Das Zentralatom M in den Verbindungen  $\text{Hal}_3\text{M} \cdot \text{HYR}$  ist sicher  $\text{sp}^3$ -hybridisiert und damit tetraedrisch komplexiert. Sie können durchaus als starke Protonen-Säuren betrachtet werden; dabei muß das Proton nicht unbedingt am Chalkogenolatrest lokalisiert sein. Zumindest bei den Verbindungen, die im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Aufspaltung des SH-Protonen-Signals zeigen, sollte ein fluktuierendes Proton nicht ausgeschlossen werden, so daß diese Komplexe auch als Dihalogeno(organylthio)metall Halogenwasserstoff-Addukte,  $\text{Hal}_2(\text{YR})\text{M} \cdot \text{HHal}$ , bezeichnet werden können.

## Spektroskopische Betrachtungen

a) In den  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  (Tab. 1, 2) fallen die weit nach tieferem Feld verschobenen Protonensignale des Chalkogenwasserstoffs (Tab. 3) auf, was auch bei anderen ähnlichen Verbindungen<sup>25)</sup> gefunden wurde. Diese drastische Verschiebung spricht für eine sehr stark ausgeprägte Metall-Chalkogen-Wechselwirkung, die eine starke Entschirmung des Chalkogenolwasserstoffs bewirkt. Im übrigen findet man nur noch für die Komplexe der Thiole mit **6** eine Aufspaltung des Protonensignals und damit eine Kopplung mit den zum Schwefel  $\alpha$ -ständigen CH-Protonen. Bei allen anderen Verbindungen findet man dagegen nur noch ein (breites) Signal für den Chalkogenwasserstoff. Dies deutet darauf hin, daß das Proton nicht unbedingt am Chalkogenolatrest lokalisiert sein muß (siehe oben), schließt dieses allerdings auch nicht aus. Alle anderen Protonensignale sind mit Ausnahme der Thioladdukte von **4** und der  $\text{H}_2\text{S}$ -Addukte **40 – 42** sehr scharf ausgeprägt.

Wird bei den Umsetzungen nach (1) das Chalkogenol im mehrfachen molaren Überschuß eingesetzt, verschieben sich in den *in situ* vermessenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die Signale des Chalkogenwasserstoffs sehr stark in Richtung des Signals des Chalkogenwasserstoffs der nichtkomplexierten Thiole. Dies spricht für einen sehr raschen Austausch des Chalkogenols am Metallhalogenid in Lösung.

Die Protonenspektren der *in situ* vermessenen Addukte von **36**, **37 – 39**, sind in Tab. 4 angegeben. Auch hier kann man eine außergewöhnlich starke Verschiebung der Signale des Chalkogenwasserstoffs nach tieferem Feld erkennen.

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Aluminium-Thiol-Komplexe ( $J = 8$  Hz) [ppm]

	$\delta$	Zuordnung		$\delta$	Zuordnung
<b>12<sup>a)</sup></b>	2.63 s	SH	<b>17<sup>a)</sup></b>	2.16 s	SH
	1.70 s	$\text{SCH}_3$		1.30 s	$\text{SCH}_3$
<b>13<sup>a)</sup></b>	3.06 s	SH	<b>18<sup>a)</sup></b>	2.83 s	SH
	2.43 q	$\text{SCH}_2$		2.36 q	$\text{SCH}_2$
<b>14<sup>b)</sup></b>	0.90 t	$\text{CH}_3$		0.80 t	$\text{CH}_3$
	7.83 – 8.17 ms	$\text{SPh}$	<b>19<sup>a)</sup></b>	2.83 s	SH
	5.73 s	SH		2.40 t	$\text{SCH}_2$
<b>15<sup>a)</sup></b>	2.66 s	SH		1.20 sex	$\text{CH}_2\text{CH}_3$
	1.56 s	$\text{SCH}_3$		0.53 t	$\text{CH}_3$
	2.90 s	SH			
<b>16<sup>a)</sup></b>	2.33 q	$\text{SCH}_2$			
	0.80 t	$\text{CH}_3$			

<sup>a)</sup> Benzol intern;  $\delta = 7.23$ . – <sup>b)</sup>  $\text{CS}_2$ , TMS extern;  $\delta = 0.0$ .

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Gallium-Komplexe ( $J = 7$  Hz) [ppm]

	$\delta$	Zuordnung		$\delta$	Zuordnung
<b>21<sup>a)</sup></b>	2.13 s	SH	<b>31<sup>a)</sup></b>	2.90 t	SH
	1.43 s	$\text{SCH}_3$		2.30 d von q	$\text{SCH}_2$
<b>22<sup>a)</sup></b>	2.93 s	SH		0.76 t	$\text{CH}_3$
	2.50 q	$\text{SCH}_2$	<b>32<sup>a)</sup></b>	2.93 t	SH
<b>23<sup>a)</sup></b>	0.93 t	$\text{CH}_3$		2.33 d von t	$\text{SCH}_2$
	2.83 s	SH		1.16 sex	$\text{CH}_2\text{CH}_3$
	2.43 t	$\text{SCH}_2$		0.56 t	$\text{CH}_3$
<b>24<sup>a)</sup></b>	1.26 sex	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	<b>33<sup>a)</sup></b>	3.23 s und sept	SH und CH
	0.60 t	$\text{CH}_3$		0.90 d	$\text{CH}_3$
<b>25<sup>a)</sup></b>	3.83 s	SH	<b>34<sup>d)</sup></b>	7.26 s	$\text{SPh}$
	3.33 sep	$\text{SCH}$		5.00 s	SH
<b>26<sup>a)</sup></b>	1.00 d	$\text{CH}_3$	<b>40<sup>a)</sup></b>	1.67 s	SH
	2.40 s	SH		1.90 s	SH
<b>27<sup>a)</sup></b>	1.33 s	$\text{CH}_3$	<b>41<sup>a)</sup></b>	2.30 s	SH
	2.97 s	SH		2.30 q	$\text{SeCH}_2$
<b>28<sup>a)</sup></b>	2.33 q	$\text{SCH}_2$		1.20 s	SeH
	1.13 t	$\text{CH}_3$		0.76 t	$\text{CH}_3$
<b>29<sup>c)</sup></b>	3.16 s	SH	<b>47<sup>a)</sup></b>	2.43 q	$\text{SeCH}_2$
	2.43 t	$\text{SCH}_2$		1.70 s	SeH
<b>30<sup>a)</sup></b>	1.26 sex	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	<b>48<sup>a)</sup></b>	0.83 t	$\text{CH}_3$
	0.60 t	$\text{CH}_3$		3.33 sep	SeCH
<b>31<sup>a)</sup></b>	3.33 sep	$\text{SCH}^b)$		1.83 s	SeH
	3.03 s	SH		0.90 d	$\text{CH}_3$
<b>32<sup>a)</sup></b>	1.00 d	$\text{CH}_3$	<b>49<sup>a)</sup></b>	2.36 t	$\text{SeCH}_2$
	7.57 – 7.07 m	$\text{SPh}$		1.96 s	SeH
<b>33<sup>a)</sup></b>	5.00 s	SH		1.50 quin	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
	2.40 s	SH		1.03 sex	$\text{CH}_2\text{CH}_3$
<b>34<sup>d)</sup></b>	1.36 s	$\text{SCH}_3$		0.73 t	$\text{CH}_3$

<sup>a)</sup> Benzol intern;  $\delta = 7.23$ . – <sup>b)</sup> Wird teilweise vom SH-Signal überlagert. – <sup>c)</sup>  $\text{CS}_2$ , TMS intern;  $\delta = 0.0$ . – <sup>d)</sup>  $\text{CS}_2$ , TMS extern;  $\delta = 0.0$ .

b) In den *Infrarotspektren* (Tab. 5 – 8) liegen die Absorptionsbanden der Chalkogenolwasserstoffschwingung im Vergleich zu denen der nicht komplexierten Chalkogenwasserstoffschwingungen bei tieferen Wellenzahlen (siehe Tab. 3). Auch das spricht für eine starke Metall-

Tab. 3.  $\Delta\delta^a$ - und  $\Delta\nu^b$ -Werte der Addukte

	$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]		$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]		$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]
12	1.67	76	21	1.17	108	40	1.37	119
13	1.90	17	22	1.77	32	41	1.60	166
15	1.70	110	23	1.67	57	42	2.00	159
16	1.74	42	24	2.38	69	46	1.94	90
17	1.20	149	25	1.44	110	47	2.43	134
18	1.67	60	26	1.80	42	48	2.10	120
19	1.67	112	27	2.00	78	49	2.73	98
20	—	167	28	1.58	82			
			30	1.44	128			
			31	1.74	71			
			32	1.77	99			
			33	2.65	112			

a) Differenz der Signale (gebundener Chalkogenwasserstoff minus freier Chalkogenwasserstoff), Benzol als Lösungsmittel. — b) Differenz der Schwingungsfrequenzen (freier Chalkogenwasserstoff minus gebundener Chalkogenwasserstoff<sup>22–24</sup>).

Tab. 4. *in situ* vermessene <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 37–39 [ppm]

37	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; $\delta$ = 5.30): $\delta$ = 2.77 s (SH), 2.16 s (SCH <sub>3</sub> )
38	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; $\delta$ = 5.30): $\delta$ = 2.83 s (SH) überlagert von 2.78 q (SCH <sub>2</sub> ; $J$ = 8 Hz), 1.38 t (CH <sub>3</sub> ; $J$ = 8 Hz)
39	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; $\delta$ = 5.30): $\delta$ = 7.30 s (SPh), 4.30 s (SH)

37: 5%ige InI<sub>3</sub>-Lösung, gesättigt an CH<sub>3</sub>SH; 38 und 39: jeweils 15% InI<sub>3</sub> und 5% Thiol.

Tab. 5. IR-Spektren der Aluminium-Thiol-Komplexe [cm<sup>-1</sup>]

12	13	14	15	16	17	18	19	20	$\nu$
2527b	2513b	2497b	2493b	2488b	2454b	2470b	2443b	2400b	SH
799b	799b	793b	782b	781b					
743m	738m	741b	740m	738m	nicht vermessen	759b	762b	760b	CS
690sh	691sh						725w	71.0w	
678b	676b	680b	679b	682b		679b	679m	676m	
660sh	660sh		658b	657b					
			636m	645sh		632b	632b	630b	
							610sh	610b	
547b	590–	590–	570b	570m					476s
513–	480vb	480vb	492b	495b					465sh
475vb		442m	460–	460–		444b	447s	444s	
404m	412b		380vb	370vb		380sh	380sh	385sh	
375w	360w	384b	365b	355sh		350sh	360vb	360sh	AlHal
314m	304m	330m	350sh	302s		330vb	330vb	320vb	AlS
				298m		284m	265w	273m	
268w	269m	241s	225b	221m		256s	246m		

Chalkogen-Wechselwirkung. Trotz der Bandenarmut ist eine Zuordnung zu den Metall-Halogen- bzw. Metall-Schwefel-Streckschwingungen nur äußerst schwer möglich, da diese Banden nahe beieinanderliegen und sich auch überlagern können.

Tab. 6. IR-Spektren der Gallium-Thiol-Komplexe [cm<sup>-1</sup>]

21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	v
2495b	2498b	2498b	2498b	2493b	2488b	2477b	2485b	2467b	2475b	2459b	2456b	2455b	2428b	SH
	771m			790m	775w					770m				
710w	738m	728m	718m	719m	734w	727m	721m	733b	700m	733m	725m	709m	731s	CS
680sh		685m		683m	684m	683b		680b			680m	680m	686m	
670s	628m		655w		630m		655w	650w		630b	623m			
594b		598m	583m	576w		576m	598s		544m		558m	530m	600s	
					550m				418w	465s	473m		417m	463s
410sh					388w			407w		382w	383m	385m		
385sh	390sh	395b	410b	300sh	300sh	305sh	298b	295b	230sh	242b	230sh	239b	230s	GaHal
367b	371b	372b	370b	340w	359m	365w	351m			354m		347m	350m	
306m										305w		306m		
295w					285sh	285b								
280w					262b	262vb	265sh	270sh	260sh				245sh	
268w	223m	220m	223m	221m	233m	224s	231s	224s	213s	215s	215s	215s	216s	GaS

Tab. 7. IR-Spektren der Gallium-H<sub>2</sub>S-Komplexe [cm<sup>-1</sup>]

40	41	42	v
2500 b	2453 b 265 sh	2460 w 361 m	SH
363 b	259 b	248 m	GaHal
259 m		225 sh	
215 m	220 w	216 s	GaS

Tab. 8. IR-Spektren der Gallium-Selenol-Komplexe [cm<sup>-1</sup>]

46	47	48	49	v
2237 b	2193 b	2175 b	2207 b	SeH
795 sh	790 m	785 sh	815 b	CSe
750 m	748 m	739 m	731 m	
710 w	710 w	710 w	720 m	
682 m	682 m		683 m	
			650 w	
			603 s	
538 m	538 m		538 m	
528 m		519 s		
	382 w	400 m	376 m	
282 b	289 m			
270 sh				
265 sh				
230 mb				
295 sh	230 b	231 sh	250 b	
	210 s	219 b	215 sh	GaHal

Trotzdem können versuchsweise die Aluminium-Chlor-Streckschwingungen<sup>26-28)</sup> um 370 cm<sup>-1</sup>, die Aluminium-Brom-Streckschwingungen<sup>29)</sup> um 360 cm<sup>-1</sup>, die Aluminium-Iod-Streckschwingungen<sup>29,30)</sup> um 355 cm<sup>-1</sup> und die Aluminium-Schwefel-Streckschwingungen<sup>31)</sup> im Bereich von 330 – 300 cm<sup>-1</sup> diskutiert werden. Für die entsprechenden Gallium-Chlor-Streck-

schwingungen können die Absorptionsbanden um  $395\text{ cm}^{-1}$ , für die Gallium-Brom-Streckschwingungen diejenigen um  $300\text{ cm}^{-1}$ , für die Gallium-Iod-Streckschwingungen jene bei  $235\text{ cm}^{-1}$  und für die Gallium-Schwefel-Streckschwingungen die von  $230 - 215\text{ cm}^{-1}$  angegeben werden. Diese Werte stimmen gut mit den in der Literatur<sup>25, 29, 32 - 38</sup> angegebenen Werten überein.

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

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Feststoffe als Nujolverreibung, Öle direkt als Film auf CsI-Platten, Gerät Perkin-Elmer 283. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Gerät Varian T 60. – Zersetzungspunkte: Gerät Du Pont Thermal Analyser. – C, H-Analysen: Carlo Erba 1106; Gallium, Chlor, Brom, Iod und Schwefel wurden nach den in der Literatur<sup>7</sup> bekannten Verfahren bestimmt. Aluminium wurde komplexometrisch<sup>39</sup>, Selen nach Lit.<sup>40, 41</sup> bestimmt. – Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$  in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. – Die Metall(III)-halogenide<sup>42, 43</sup> wurden direkt aus den Elementen dargestellt. Die Selenole wurden über die Diselenide<sup>44</sup> nach<sup>45</sup> synthetisiert.

*Aluminiumtrichlorid-Methanthiol (12):* In eine Suspension von 0.660 g (4.95 mmol) 1 in 20 ml Benzol wird ca. 5 min 7 (über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet) eingeleitet. Dabei löst sich 1 unter leicht positiver Wärmetönung. Anschließend wird noch 15 min bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel im Hochvak. abgezogen und der Rückstand bei Raumtemp. 3 h im Hochvak. getrocknet. Es verbleibt ein farbloses Öl.

*Aluminiumtrichlorid-Ethanthiol (13):* Zu einer Suspension von 0.660 g (4.95 mmol) 1 in 10 ml Benzol wird eine Lösung von 0.310 g (4.99 mmol) 8 in 10 ml Benzol getropft; dabei kann eine leicht positive Wärmetönung beobachtet werden, 1 löst sich auf. Anschließend wird noch 15 min bei Raumtemp. gerührt und wie bei 12 aufgearbeitet. Produkt hellgelbes Öl.

Tab. 9. Eigenschaften der Aluminiumtrihalogenid-Addukte

Nr.	Zers.-P. °C	Ausb. %	Summenformel (Molmasse)	Farbe Konsistenz	Analysen		Al	Hal	S
					C	H			
12	68	100	$\text{CH}_4\text{AlCl}_3\text{S}$ (181.4)	farblos Öl	Ber. 6.62 Gef. 6.66	2.22 2.09	14.87 15.1	58.62 57.9	17.67 17.3
13	76	100	$\text{C}_2\text{H}_6\text{AlCl}_3\text{S}$ (195.5)	hellgelb Öl	Ber. 12.29 Gef. 12.09	3.09 2.99	13.80 14.6	54.41 54.4	16.40 16.4
14	47	100	$\text{C}_6\text{H}_6\text{AlCl}_3\text{S}$ (243.5)	violett Öl	Ber. 29.59 Gef. 29.59	2.48 2.62	11.08 10.8	43.68 43.9	13.17 12.9
15	61	100	$\text{CH}_4\text{AlBr}_3\text{S}$ (314.8)	farblos Öl	Ber. 3.82 Gef. 3.83	1.28 1.21	8.57 8.73	76.15 75.6	10.18 10.3
16	84	100	$\text{C}_2\text{H}_6\text{AlBr}_3\text{S}$ (328.8)	farblos Öl	Ber. 7.31 Gef. 7.23	1.84 1.95	8.21 8.51	72.90 72.6	9.75 9.83
17	123	93	$\text{CH}_4\text{AlI}_3\text{S}$ (455.8)	tiefrot krist.	Ber. 2.64 Gef. 2.88	0.885 0.900	5.92 5.95	83.53 83.8	7.03 7.17
18	57	100	$\text{C}_2\text{H}_6\text{AlI}_3\text{S}$ (469.8)	tiefrot Öl	Ber. 5.11 Gef. 5.17	1.29 1.21	5.74 5.49	81.03 82.0	6.82 6.73
19	86	100	$\text{C}_3\text{H}_8\text{AlI}_3\text{S}$ (483.8)	tiefrot Öl	Ber. 7.45 Gef. 7.65	1.67 1.72	5.58 5.37	78.68 77.9	6.63 6.39
20	148	100	$\text{C}_3\text{H}_8\text{AlI}_3\text{S}$ (483.8)	tiefrot Öl	Ber. 7.45 Gef. 7.71	1.67 1.63	5.58 5.33	78.68 78.3	6.63 6.69

**Aluminiumtrichlorid-Thiophenol (14):** Darstellung wie bei **13** aus 0.660 g (4.95 mmol) **1** und 0.545 g (4.95 mmol) **11**. Produkt tiefviolettes Öl.

**Aluminiumtribromid-Methanthiol (15):** Darstellung wie bei **12** aus 1.35 g (5.06 mmol) **2**. Produkt farbloses Öl.

**Aluminiumtribromid-Ethanthiol (16):** Darstellung wie bei **13** aus 1.35 g (5.06 mmol) **2** und 0.320 g (5.15 mmol) **8**. Produkt farbloses Öl.

**Aluminiumtriiodid-Methanthiol (17):** Darstellung wie bei **12**; beim Abziehen des Lösungsmittels fällt ein tiefroter kristalliner Feststoff aus, der abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ansatz: 2.00 g (4.91 mmol) **3**.

**Aluminiumtriiodid-Ethanthiol (18):** Darstellung wie bei **13** aus 2.00 g (4.91 mmol) **3** und 0.310 g (4.99 mmol) **8**. Produkt tiefrotes Öl.

**Aluminiumtriiodid-1-Propanthiol (19):** Darstellung wie bei **13** aus 2.00 g (4.91 mmol) **3** und 0.380 g (4.99 mmol) **9**. Produkt tiefrotes Öl.

**Aluminiumtriiodid-2-Propanthiol (20):** Darstellung wie bei **13** aus 2.00 g (4.91 mmol) **3** und 0.380 g (4.99 mmol) **10**. Produkt tiefrotes Öl.

**Galliumtrichlorid-Methanthiol (21):** Darstellung wie bei **17** aus 0.880 g (5.00 mmol) **4**. Produkt farblos, kristallin.

**Galliumtrichlorid-Ethanthiol (22):** Darstellung wie bei **13** aus 0.880 g (5.00 mmol) **4** und 0.310 g (5.00 mmol) **8**. Produkt farbloses Öl.

**Galliumtrichlorid-1-Propanthiol (23):** Darstellung wie bei **13** aus 0.880 g (5.00 mmol) **4** und 0.380 g (4.99 mmol) **9**. Produkt farbloses Öl.

**Galliumtrichlorid-2-Propanthiol (24):** Darstellung wie bei **13** aus 0.880 g (5.00 mmol) **4** und 0.380 g (4.99 mmol) **10**. Produkt farbloses Öl.

**Dichlor(phenylthio)gallan:** Zu einer Lösung von 0.880 g (5.00 mmol) **4** in 10 ml Benzol wird eine Lösung von 0.551 g (5.00 mmol) **11** in 10 ml Benzol gegeben und 10 min gerührt. Beim Abziehen des Lösungsmittels fällt ein farbloser Feststoff an, der mit *n*-Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 1.20 g (96%) (Zers.-P. 167°C; Lit.<sup>7)</sup> 167°C).

**Galliumtribromid-Methanthiol (25):** Durchführung wie bei **17** aus 1.55 g (5.01 mmol) **5**. Produkt farblos, kristallin.

**Galliumtribromid-Ethanthiol (26):** Durchführung wie bei **13** aus 1.55 g (5.01 mmol) **5** und 0.310 g (5.00 mmol) **8**. Produkt farbloses Öl.

**Triethylammonium-tribromo(ethylthio)gallat:** In eine Lösung von 1.50 g (4.04 mmol) **26** in 10 ml Benzol wird eine Lösung von 0.409 g (4.04 mmol) Triethylamin in 10 ml Benzol gegeben und 10 min gerührt. Anschließend wird auf ein kleines Volumen eingeengt und mit *n*-Hexan ausgefällt. Dabei verbleibt ein farbloses Öl, das von der überstehenden Lösung abgetrennt und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 1.75 g (92%); Zers.-P. 124°C.

$C_8H_{21}Br_3GaNS$  (472.7) Ber. C 20.32 H 4.48 Br 50.70 Ga 14.75 N 2.96 S 6.78  
Gef. C 20.57 H 4.38 Br 50.0 Ga 15.1 N 3.08 S 6.97

**Galliumtribromid-1-Propanthiol (27):** Durchführung wie bei **13** aus 1.55 g (5.01 mmol) **5** und 0.380 g (4.99 mmol) **9**. Produkt farbloses Öl.

**Galliumtribromid-2-Propanthiol (28):** Durchführung wie bei **13** aus 1.55 g (5.01 mmol) **5** und 0.380 g (4.99 mmol) **10**. Produkt farbloses Öl.

Tab. 10. Eigenschaften der Galliumtrihalogenid-Addukte

Nr.	Zers.-P. °C	Ausb. %	Summenformel (Molmasse)	Farbe Konsistenz	Analyse				
					C	H	Ga	Hal	S <sup>a)</sup>
21	121	95	CH <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> GaS (224.2)	farblos krist.	Ber. 5.36 Gef. 5.56	1.80 1.86	31.10 30.9	47.44 47.9	14.30 14.5
22	123	100	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> GaS (238.2)	farblos Öl	Ber. 10.08 Gef. 10.09	2.54 2.56	29.27 29.2	44.65 44.6	13.46 13.5
23	107	100	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> GaS (252.2)	farblos Öl	Ber. 14.28 Gef. 13.94	3.20 3.41	27.64 27.3	42.16 41.5	12.71 12.3
24	75	100	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> GaS (252.2)	farblos Öl	Ber. 14.28 Gef. 14.32	3.20 3.26	27.64 27.2	42.16 42.1	12.71 12.4
25	50	91	CH <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> GaS (357.5)	farblos krist.	Ber. 3.36 Gef. 3.34	1.13 1.16	19.50 18.7	67.04 66.7	8.97 8.91
26	115	100	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>3</sub> GaS (371.6)	farblos Öl	Ber. 6.47 Gef. 6.41	1.63 1.52	18.76 18.6	64.51 64.1	8.63 8.53
27	101	100	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>3</sub> GaS (385.6)	farblos Öl	Ber. 9.34 Gef. 9.17	2.09 2.02	18.08 18.0	62.17 62.3	8.31 8.25
28	135	100	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>3</sub> GaS (385.6)	farblos Öl	Ber. 9.34 Gef. 9.38	2.09 2.20	18.08 17.9	62.17 62.0	8.31 8.15
29	129	100	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>3</sub> GaS (419.6)	farblos krist.	Ber. 17.17 Gef. 17.18	1.44 1.49	16.62 16.1	57.13 56.5	7.64 7.33
30	47	93	CH <sub>4</sub> Gal <sub>3</sub> S (498.5)	farblos krist.	Ber. 2.41 Gef. 2.68	0.809 0.803	13.99 13.6	76.37 76.6	6.43 6.21
31	120	100	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Gal <sub>3</sub> S (512.6)	farblos Öl	Ber. 4.69 Gef. 4.72	1.18 1.13	13.60 13.2	74.28 73.8	6.26 6.31
32	136	100	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Gal <sub>3</sub> S (526.6)	farblos Öl	Ber. 6.84 Gef. 6.85	1.53 1.48	13.24 13.4	72.30 71.8	6.09 6.17
33	134	100	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Gal <sub>3</sub> S (526.6)	farblos Öl	Ber. 6.84 Gef. 6.89	1.53 1.30	13.24 12.8	72.30 72.1	6.09 5.81
34	42	89	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Gal <sub>3</sub> S (560.6)	farblos krist.	Ber. 12.85 Gef. 12.81	1.08 1.04	12.44 11.8	67.91 67.3	5.72 5.81
40	41	100	H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> GaS (210.2)	hellgelb krist.	Ber. – Gef. –	0.959 0.933	33.18 33.9	50.61 50.4	15.26 15.3
41	38	100	H <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> GaS (343.5)	farblos krist.	Ber. – Gef. –	0.587 0.593	20.30 20.3	69.78 70.4	9.33 9.53
42	70	100	H <sub>2</sub> Gal <sub>3</sub> S (484.5)	farblos krist.	Ber. – Gef. –	0.416 0.417	14.39 14.3	78.58 78.6	6.62 6.71
46	51	100	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> GaBr <sub>3</sub> Se (418.5)	hellgelb Öl	Ber. 5.74 Gef. 5.73	1.45 1.51	16.66 16.7	57.28 57.5	18.87 18.4
47	109	97	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Gal <sub>3</sub> Se (559.5)	hellgelb Öl	Ber. 4.29 Gef. 4.52	1.08 1.14	12.46 12.2	68.05 67.1	14.11 13.9
48	–	100	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Gal <sub>3</sub> Se (573.5)	hellgelb Öl	Ber. 6.28 Gef. 6.31	1.41 1.35	12.16 12.1	66.38 66.8	13.77 13.3
49	–	100	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Gal <sub>3</sub> Se (587.5)	hellgelb Öl	Ber. 8.18 Gef. 8.08	1.72 1.74	11.87 11.4	64.80 65.0	13.44 13.2

<sup>a)</sup> 46 – 49: Se.

**Galliumtribromid-Thiophenol (29):** Durchführung wie bei 13 aus 1.55 g (5.01 mmol) 5 und 0.552 g (5.01 mmol) 11. Produkt zunächst ein farbloses Öl, das langsam kristallisiert.

**Galliumtriiodid-Methanthiol (30):** Durchführung wie bei 17 aus 2.25 g (5.00 mmol) 6. Produkt farblos, kristallin.

**Galliumtriodid-Ethanethiol (31):** Durchführung wie bei **13** aus 2.25 g (5.00 mmol) **6** und 0.310 g (5.00 mmol) **8**. Produkt farbloses Öl.

**Galliumtriodid-1-Propanthiol (32):** Durchführung wie bei **13** aus 2.25 g (5.00 mmol) **6** und 0.380 g (4.99 mmol) **9**. Produkt farbloses Öl.

**Galliumtriodid-2-Propanthiol (33):** Durchführung wie bei **13** aus 2.25 g (5.00 mmol) **6** und 0.380 g (4.99 mmol) **10**. Produkt farbloses Öl.

**Galliumtriodid-Thiophenol (34):** Durchführung wie bei **17** aus 2.25 g (5.00 mmol) **6** und 0.551 g (5.00 mmol) **11**.

**Galliumtrichlorid-Schwefelwasserstoff (40):** In eine Lösung von 1.50 g (8.52 mmol) **4** in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird 15 min bei  $-78^\circ\text{C}$  Schwefelwasserstoff (über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet) geleitet. Anschließend wird noch 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, das Lösungsmittel bei  $-20^\circ\text{C}$  abgezogen und der verbleibende feinkristalline Niederschlag 3 h bei  $-20^\circ\text{C}$  i. Hochvak. getrocknet.

**Galliumtribromid-Schwefelwasserstoff (41):** Durchführung wie bei **40** aus 3.00 g (9.70 mmol) **5**. Produkt farblos, kristallin.

**Galliumtriodid-Schwefelwasserstoff (42):** Durchführung wie bei **40** aus 3.00 g (6.66 mmol) **6**. Produkt farblos, kristallin.

**Galliumtribromid-Ethanselenol (46):** Durchführung wie bei **13** aus 1.60 g (5.17 mmol) **5** und 0.570 g (5.23 mmol) **43**. Produkt hellgelbes Öl.

**Galliumtriodid-Ethanselenol (47):** Durchführung wie bei **13** aus 2.25 g (5.00 mmol) **6** und 0.545 g (5.00 mmol) **43**. Produkt hellgelbes Öl.

**Galliumtriodid-2-Propanselenol (48):** Durchführung wie bei **13** aus 2.25 g (5.00 mmol) **6** und 0.615 g (5.00 mmol) **44**. Produkt hellgelbes Öl.

**Galliumtriodid-1-Butanselenol (49):** Durchführung wie bei **13** aus 2.25 g (5.00 mmol) **6** und 0.685 g (5.00 mmol) **45**. Produkt hellgelbes Öl.

- 1) *E. Wiberg und W. Sütterlin, Z. Anorg. Allg. Chem. **202**, 37 (1931).*
- 2) *J. Goubeau und H. W. Wittmeier, Z. Anorg. Allg. Chem. **270**, 16 (1952).*
- 3) *B. M. Mikhailov, Russ. Chem. Rev. **37**, 935 (1968).*
- 4) *B. M. Mikhailov, Progr. Boron Chem. **3**, 313 (1970).*
- 5) *A. Weiss, R. Plass und A. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. **283**, 390 (1956).*
- 6) *G. G. Hoffmann, Inorg. Chim. Acta **90**, L45 (1984).*
- 7) *G. G. Hoffmann, Chem. Ber. **116**, 3858 (1983).*
- 8) *G. G. Hoffmann, unveröffentlichte Ergebnisse.*
- 9) *A. F. O. Germann und H. S. Booth, J. Phys. Chem. **30**, 369 (1926).*
- 10) *D. R. Martin, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1088 (1945).*
- 11) *T. Wartik und E. F. Apple, J. Am. Chem. Soc. **80**, 6155 (1958).*
- 12) *F. Wöhler, Poggend. Annalen **11**, 151 (1827).*
- 13) *E. Baud, C. R. Acad. Sci. **134**, 1429 (1902).*
- 14) *R. Weber, Poggend. Annalen **103**, 268 (1858) [Chem. Z. **1858**, 365].*
- 15) *W. Plotnikow, J. Russ. Phys. Chem. Ge. **39**, 163 (1907) [Chem. Z. **1913** II, 2095; Chem. Abstr. **1907** III, 133].*
- 16) *W. Blitz und E. Keunecke, Z. Anorg. Allg. Chem. **147**, 174 (1925).*
- 17) *S. Jakubsohn, Z. Phys. Chem. **118**, 31 (1925).*
- 18) *H. Ulich und W. Nespital, Z. Angew. Chem. **11**, 750 (1931).*
- 19) *H. Ulich und W. Nespital, Z. Elektrochem. **37**, 559 (1931).*
- 20) *W. Nespital, Z. Phys. Chem. **B 16**, 153 (1932).*

- 21) Inzwischen konnten auch von den Galliumhalogeniden 4 und 5 mit *p*-Thiokresol intensiv violette Verbindungen isoliert werden, deren Analysen und spektroskopische Daten auf Lewis-Säure-Base-Addukte hinweisen. Ein Nachweis des Radikalcharakters dieser Verbindungen und auch von 14 mit Hilfe der ESR-Spektroskopie steht allerdings noch aus (G. G. Hoffmann, unveröffentlicht).
- 22) A. J. Barnes, H. E. Hallam und I. D. R. Howelles, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II **69**, 738 (1973).
- 23) J. A. Douek und J. T. Spickett, J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 511 (1973).
- 24) J. F. Trotter und H. W. Thompson, J. Chem. Soc. **1946**, 481.
- 25) G. G. Hoffmann, Z. Anorg. Chem. **514**, 196 (1984).
- 26) E. Rytter und H. A. Øye, J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 4311 (1973).
- 27) E. Rytter, H. A. Øye, S. J. Cyvin und P. Klaboe, J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 1185 (1973).
- 28) K. Kawai, I. Kanesaka und F. Ichimura, Spectrochim. Acta **26A**, 593 (1970).
- 29) I. R. Beattie und J. R. Horder, J. Chem. Soc. A **1969**, 2655.
- 30) G. M. Begun, C. R. Boston, G. Torsi und G. Manantov, Inorg. Chem. **10**, 886 (1971).
- 31) R. W. Berg, S. von Winbush und N. J. Bjerrum, Inorg. Chem. **19**, 2688 (1980).
- 32) J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. **386**, 129 (1971).
- 33) G. E. Coates und R. N. Mukherjee, J. Chem. Soc. **1964**, 1295.
- 34) D. M. Adams und R. G. Churchill, J. Chem. Soc. A **1968**, 2141.
- 35) J. R. Beattie, T. Gilson und G. A. Ozin, J. Chem. Soc. A **1968**, 813.
- 36) D. M. Adams und R. G. Churchill, J. Chem. Soc. A **1970**, 697.
- 37) I. R. Beattie, H. E. Blayden, S. M. Hall, S. N. Jenny und J. S. Ogden, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 666.
- 38) G. G. Hoffmann und H. Meixner, Z. Anorg. Allg. Chem. **523**, 121 (1985).
- 39) Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex, E. Merck, Darmstadt.
- 40) E. S. Gould, Anal. Chem. **23**, 1502 (1951).
- 41) J. D. McCollough, T. S. Campbell und N. J. Krilanovich, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 638 (1946).
- 42) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Aufl., Verlag Enke, Stuttgart 1978.
- 43) F. Kutek, Collect. Czech. Chem. Commun. **31**, 1875 (1966) [Chem. Abstr. **65**, 10098a (1966)]. 3 und 36 wurden ebenfalls nach dieser Vorschrift synthetisiert.
- 44) L. Tschugaeff und W. Chlopin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 1274 (1914).
- 45) M. Schmidt und H. D. Block, Chem. Ber. **103**, 3348 (1970).

[279/84]