

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 AlCl_3 , AlBr_3 und AlI_3 (**1**, **2** und **3**) sowie des Galliums GaCl_3 , GaBr_3 und GaI_3 (**4**, **5** und **6**) reagieren mit einer Reihe von Thiolen RSH ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, Ph) (**7**–**11**) in Benzol unter Bildung ihrer Komplexe **12**–**34**. Mit den Indiumhalogeniden InCl_3 (**35**) und InI_3 (**36**) konnten dagegen bisher keine analogen Anlagerungsprodukte in Substanz erhalten werden, aber im Falle von **36** ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnten die bisher unbekannten H_2S -Komplexe **40**–**42** von **4**–**6** isoliert werden. **5** und **6** bilden auch mit Selenolen 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 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 ^1H NMR spectra of the reaction mixtures of **36** give evidence for these compounds in solution. Moreover, the hitherto unknown H_2S 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 bekannt¹⁾. 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^{1–4)}.

Von den höheren Homologen des Bors ist bisher nur eine Koordinationsverbindung ($\text{AlBr}_3 \cdot \text{HSCH}_3$) beschrieben und näher untersucht⁵⁾. Vor kurzem ist es aber gelungen⁶⁾, 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, CS₂ oder teilweise auch chlorierte Kohlenwasserstoffe (Ausnahme AlHal₃!) wie CH₂Cl₂ oder CHCl₃. Die Komplexverbindungen verbleiben beim Abziehen des Lösungsmittels zumeist als Öle (siehe hierzu auch Tab. 9 und 10).



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



	Hal		Hal	R
35	Cl	37	I	CH ₃
36	I	38	I	C ₂ H ₅
		39	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.

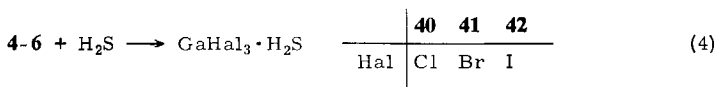
Die analogen Umsetzungen mit Indiumtrichlorid (**35**) führen überraschenderweise nicht zu den Addukten, **35** löst sich nicht bei Zugabe des Thiols; beim Aufarbeiten der Reaktionsmischung verbleibt nur unumgesetztes **35**. Suspendiertes gelbes Indiumtriiodid (**36**) löst sich bei der Zugabe von Thiol 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^{7,8)}. 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 Bor⁹⁻¹¹⁾ als auch von Aluminium^{5,12-20)} bekannt.

Die Umsetzung der Galliumtrihalogenide mit H₂S führt nach (4) ebenfalls zu den bisher noch nicht beschriebenen H₂S-Addukten. Die Verbindungen fallen beim Abziehen des Lösungsmittels (es empfiehlt sich dabei, die Reaktionsmischung nicht über -20°C aufzutauen) als farblose Nadeln an.

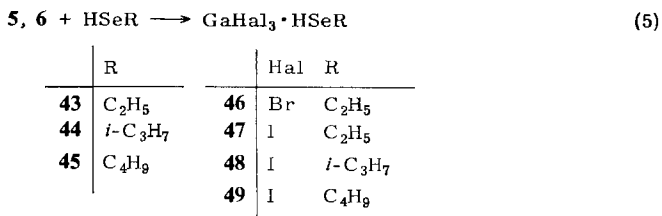


Die Thiol-Addukte sind mit Ausnahme der Methanthiol- und Thiophenol-Komplexe meist farblose Öle. Die AlI₃-Addukte sind tiefrote Verbindungen. Eine Ausnahme bildet das tiefviolette AlCl₃ · HSPH (**14**). Die Farbe dieser Verbindung läßt auf Radikalcharakter schließen²¹⁾. Alle Komplexe sind unter Normalbedingungen bemerkenswert stabil und lassen sich längere Zeit unter Stickstoff unzersetzt aufbewahren (siehe hierzu aber auch Lit.⁵⁾). 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 alkoholyseempfindlich. Die Aluminiumverbindungen reagieren sehr stürmisch mit Wasser und Alkohol; sie rauchen deshalb an Luft.

Bei den H₂S-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.

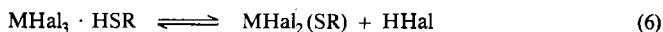


Die dabei anfallenden hellgelben, hochviskosen Öle haben allerdings (ganz im Gegensatz zu den Thioladdukten, siehe dazu Lit.⁵⁾) einen so ausgesprochen ekel-

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 Abfangen des Halogenwasserstoffs mit Hilfsbasen wie Trimethylamin ist bisher nicht gelungen, es bilden sich dabei vielmehr Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}][\text{MHal}_2(\text{SR})]$, welche ^1H -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 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 ^1H -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 ^1H -NMR-Spektren (Tab. 1, 2) fallen die weit nach tieferem Feld verschobenen Protonensignale des Chalkogenwasserstoffs (Tab. 3) auf, was auch bei anderen ähnlichen Verbindungen²⁵⁾ 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 α -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 H_2S -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 ^1H -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. ^1H -NMR-Spektren der Aluminium-Thiol-Komplexe ($J = 8 \text{ Hz}$) [ppm]

	δ	Zuordnung		δ	Zuordnung
12^{a)}	2.63 s	SH	17^{a)}	2.16 s	SH
	1.70 s	SCH ₃		1.30 s	SCH ₃
13^{a)}	3.06 s	SH	18^{a)}	2.83 s	SH
	2.43 q	SCH ₂		2.36 q	SCH ₂
	0.90 t	CH ₃		0.80 t	CH ₃
14^{b)}	7.83–8.17 ms	SPh	19^{a)}	2.83 s	SH
	5.73 s	SH		2.40 t	SCH ₂
15^{a)}	2.66 s	SH		1.20 sex	CH ₂ CH ₃
	1.56 s	SCH ₃		0.53 t	CH ₃
16^{a)}	2.90 s	SH			
	2.33 q	SCH ₂			
	0.80 t	CH ₃			

^{a)} Benzol intern; $\delta = 7.23$. – ^{b)} CS₂, TMS extern; $\delta = 0.0$.

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

	δ	Zuordnung		δ	Zuordnung
21^{a)}	2.13 s	SH	31^{a)}	2.90 t	SH
	1.43 s	SCH ₃		2.30 d von q	SCH ₂
22^{a)}	2.93 s	SH		0.76 t	CH ₃
	2.50 q	SCH ₂	32^{a)}	2.93 t	SH
	0.93 t	CH ₃		2.33 d von t	SCH ₂
23^{a)}	2.83 s	SH		1.16 sex	CH ₂ CH ₃
	2.43 t	SCH ₂		0.56 t	CH ₃
	1.26 sex	CH ₂ CH ₃	33^{a)}	3.23 s und sept	SH und CH
	0.60 t	CH ₃		0.90 d	CH ₃
24^{a)}	3.83 s	SH	34^{d)}	7.26 s	SPh
	3.33 sep	SCH		5.00 s	SH
	1.00 d	CH ₃	40^{a)}	1.67 s	SH
25^{a)}	2.40 s	SH	41^{a)}	1.90 s	SH
	1.33 s	CH ₃	42^{a)}	2.30 s	SH
26^{a)}	2.97 s	SH	46^{a)}	2.30 q	SeCH ₂
	2.33 q	SCH ₂		1.20 s	SeH
	1.13 t	CH ₃		0.76 t	CH ₃
27^{a)}	3.16 s	SH	47^{a)}	2.43 q	SeCH ₂
	2.43 t	SCH ₂		1.70 s	SeH
	1.26 sex	CH ₂ CH ₃		0.83 t	CH ₃
	0.60 t	CH ₃	48^{a)}	3.33 sep	SeCH
28^{a)}	3.33 sep	SCH ^{b)}		1.83 s	SeH
	3.03 s	SH		0.90 d	CH ₃
	1.00 d	CH ₃	49^{a)}	2.36 t	SeCH ₂
29^{c)}	7.57–7.07 m	SPh		1.96 s	SeH
	5.00 s	SH		1.50 quin	CH ₂ CH ₂ CH ₃
30^{a)}	2.40 s	SH		1.03 sex	CH ₂ CH ₃
	1.36 s	SCH ₃		0.73 t	CH ₃

^{a)} Benzol intern; $\delta = 7.23$. – ^{b)} Wird teilweise vom SH-Signal überlagert. – ^{c)} CS₂, TMS intern; $\delta = 0.0$. – ^{d)} CS₂, 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 ⁻¹]		$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]		$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]
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^{22–24}).

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

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

37: 5%ige InI₃-Lösung, gesättigt an CH₃SH; 38 und 39: jeweils 15% InI₃ und 5% Thiol.

Tab. 5. IR-Spektren der Aluminium-Thiol-Komplexe [cm⁻¹]

<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	ν
2527b	2513b	2497b	2493b	2488b	2454b	2470b	2443b	2400b	SH
799b	799b	793b	782b	781b	nicht vermessen				
743m	738m	741b	740m	738m		759b	762b	760b	CS
	690sh	691sh					725w	710w	
678b	676b	680b	679b	682b		679b	679m	676m	
660sh	660sh		658b	657b					
	636m			645sh		632b	632b	630b	
						610sh	610sh	610b	
547b	590–	590–	570b	570m				476s	
513–	480vb	480vb	492b	495b				465sh	
475vb		442m	460–	460–		444s	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^{-1}]

<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>	ν
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					600s		
						550m		544m		558m	530m		544m	
410sh							418w	465s	473m				417m	463s
					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-H₂S-Komplexe [cm^{-1}]

40	41	42	ν
2500 b	2453 b	2460 w	SH
	265 sh	361 m	
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^{-1}]

46	47	48	49	ν
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	
528 m	538 m	519 s		
		400 m	376 m	
282 b	382 w			
270 sh	289 m			
265 sh				
230 mb				
295 sh	230 b	231 sh	250 b	GaHal
	210 s	219 b	215 sh	

Trotzdem können versuchsweise die Aluminium-Chlor-Streckschwingungen²⁶⁻²⁸⁾ um 370 cm^{-1} , die Aluminium-Brom-Streckschwingungen²⁹⁾ um 360 cm^{-1} , die Aluminium-Iod-Streckschwingungen^{29,30)} um 355 cm^{-1} und die Aluminium-Schwefel-Streckschwingungen³¹⁾ im Bereich von $330-300 \text{ cm}^{-1}$ diskutiert werden. Für die entsprechenden Gallium-Chlor-Streck-

schwingungen können die Absorptionsbanden um 395 cm^{-1} , für die Gallium-Brom-Streckschwingungen diejenigen um 300 cm^{-1} , für die Gallium-Iod-Streckschwingungen jene bei 235 cm^{-1} und für die Gallium-Schwefel-Streckschwingungen die von $230\text{--}215\text{ cm}^{-1}$ angegeben werden. Diese Werte stimmen gut mit den in der Literatur^{25,29,32-38}) 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 Literatur⁷⁾ bekannten Verfahren bestimmt. Aluminium wurde komplexometrisch³⁹⁾, Selen nach Lit.^{40,41)} bestimmt. — Alle Arbeiten wurden unter N_2 in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. — Die Metall(III)-halogenide^{42,43)} wurden direkt aus den Elementen dargestellt. Die Selenole wurden über die Diselenide⁴⁴⁾ nach⁴⁵⁾ 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 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		C	H	Analysen		S
								Al	Hal	
12	68	100	$\text{CH}_4\text{AlCl}_3\text{S}$ (181.4)	farblos	Ber.	6.62	2.22	14.87	58.62	17.67
				Öl	Gef.	6.66	2.09	15.1	57.9	17.3
13	76	100	$\text{C}_2\text{H}_6\text{AlCl}_3\text{S}$ (195.5)	hellgelb	Ber.	12.29	3.09	13.80	54.41	16.40
				Öl	Gef.	12.09	2.99	14.6	54.4	16.4
14	47	100	$\text{C}_6\text{H}_6\text{AlCl}_3\text{S}$ (243.5)	violett	Ber.	29.59	2.48	11.08	43.68	13.17
				Öl	Gef.	29.59	2.62	10.8	43.9	12.9
15	61	100	$\text{CH}_4\text{AlBr}_3\text{S}$ (314.8)	farblos	Ber.	3.82	1.28	8.57	76.15	10.18
				Öl	Gef.	3.83	1.21	8.73	75.6	10.3
16	84	100	$\text{C}_2\text{H}_6\text{AlBr}_3\text{S}$ (328.8)	farblos	Ber.	7.31	1.84	8.21	72.90	9.75
				Öl	Gef.	7.23	1.95	8.51	72.6	9.83
17	123	93	$\text{CH}_4\text{AlI}_3\text{S}$ (455.8)	tiefrot	Ber.	2.64	0.885	5.92	83.53	7.03
				krist.	Gef.	2.88	0.900	5.95	83.8	7.17
18	57	100	$\text{C}_2\text{H}_6\text{AlI}_3\text{S}$ (469.8)	tiefrot	Ber.	5.11	1.29	5.74	81.03	6.82
				Öl	Gef.	5.17	1.21	5.49	82.0	6.73
19	86	100	$\text{C}_3\text{H}_8\text{AlI}_3\text{S}$ (483.8)	tiefrot	Ber.	7.45	1.67	5.58	78.68	6.63
				Öl	Gef.	7.65	1.72	5.37	77.9	6.39
20	148	100	$\text{C}_3\text{H}_8\text{AlI}_3\text{S}$ (483.8)	tiefrot	Ber.	7.45	1.67	5.58	78.68	6.63
				Öl	Gef.	7.71	1.63	5.33	78.3	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 tiefviolettcs 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 tieferer 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 farbloscr Feststoff an, der mit *n*-Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 1.20 g (96%) (Zers.-P. 167°C; Lit.⁷⁾ 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 eingeeengt 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 ^{a)}	
21	121	95	CH ₄ Cl ₃ GaS (224.2)	farblos krist.	Ber.	5.36	1.80	31.10	47.44	14.30
22	123	100	C ₂ H ₆ Cl ₃ GaS (238.2)	farblos Öl	Gef.	5.56	1.86	30.9	47.9	14.5
					Ber.	10.08	2.54	29.27	44.65	13.46
23	107	100	C ₃ H ₈ Cl ₃ GaS (252.2)	farblos Öl	Gef.	10.09	2.56	29.2	44.6	13.5
					Ber.	14.28	3.20	27.64	42.16	12.71
24	75	100	C ₃ H ₈ Cl ₃ GaS (252.2)	farblos Öl	Gef.	13.94	3.41	27.3	41.5	12.3
					Ber.	14.28	3.20	27.64	42.16	12.71
25	50	91	CH ₄ Br ₃ GaS (357.5)	farblos krist.	Gef.	14.32	3.26	27.2	42.1	12.4
					Ber.	3.36	1.13	19.50	67.04	8.97
26	115	100	C ₂ H ₆ Br ₃ GaS (371.6)	farblos Öl	Gef.	3.34	1.16	18.7	66.7	8.91
					Ber.	6.47	1.63	18.76	64.51	8.63
27	101	100	C ₃ H ₈ Br ₃ GaS (385.6)	farblos Öl	Gef.	6.41	1.52	18.6	64.1	8.53
					Ber.	9.34	2.09	18.08	62.17	8.31
28	135	100	C ₃ H ₈ Br ₃ GaS (385.6)	farblos Öl	Gef.	9.17	2.02	18.0	62.3	8.25
					Ber.	9.34	2.09	18.08	62.17	8.31
29	129	100	C ₆ H ₆ Br ₃ GaS (419.6)	farblos krist.	Gef.	9.38	2.20	17.9	62.0	8.15
					Ber.	17.17	1.44	16.62	57.13	7.64
30	47	93	CH ₄ GaI ₃ S (498.5)	farblos krist.	Gef.	17.18	1.49	16.1	56.5	7.33
					Ber.	2.41	0.809	13.99	76.37	6.43
31	120	100	C ₂ H ₆ GaI ₃ S (512.6)	farblos Öl	Gef.	2.68	0.803	13.6	76.6	6.21
					Ber.	4.69	1.18	13.60	74.28	6.26
32	136	100	C ₃ H ₈ GaI ₃ S (526.6)	farblos Öl	Gef.	4.72	1.13	13.2	73.8	6.31
					Ber.	6.84	1.53	13.24	72.30	6.09
33	134	100	C ₃ H ₈ GaI ₃ S (526.6)	farblos Öl	Gef.	6.85	1.48	13.4	71.8	6.17
					Ber.	6.84	1.53	13.24	72.30	6.09
34	42	89	C ₆ H ₆ GaI ₃ S (560.6)	farblos krist.	Gef.	6.89	1.30	12.8	72.1	5.81
					Ber.	12.85	1.08	12.44	67.91	5.72
40	41	100	H ₂ Cl ₃ GaS (210.2)	hellgelb krist.	Gef.	12.81	1.04	11.8	67.3	5.81
					Ber.	–	0.959	33.18	50.61	15.26
41	38	100	H ₂ Br ₃ GaS (343.5)	farblos krist.	Gef.	–	0.933	33.9	50.4	15.3
					Ber.	–	0.587	20.30	69.78	9.33
42	70	100	H ₂ GaI ₃ S (484.5)	farblos krist.	Gef.	–	0.593	20.3	70.4	9.53
					Ber.	–	0.416	14.39	78.58	6.62
46	51	100	C ₂ H ₆ GaBr ₃ Se (418.5)	hellgelb Öl	Gef.	–	0.417	14.3	78.6	6.71
					Ber.	5.74	1.45	16.66	57.28	18.87
47	109	97	C ₂ H ₆ GaI ₃ Se (559.5)	hellgelb Öl	Gef.	5.73	1.51	16.7	57.5	18.4
					Ber.	4.29	1.08	12.46	68.05	14.11
48	–	100	C ₃ H ₈ GaI ₃ Se (573.5)	hellgelb Öl	Gef.	4.52	1.14	12.2	67.1	13.9
					Ber.	6.28	1.41	12.16	66.38	13.77
49	–	100	C ₄ H ₁₀ GaI ₃ Se (587.5)	hellgelb Öl	Gef.	6.31	1.35	12.1	66.8	13.3
					Ber.	8.18	1.72	11.87	64.80	13.44
					Gef.	8.08	1.74	11.4	65.0	13.2

a) 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.

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

Galliumtriiodid-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.

Galliumtriiodid-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.

Galliumtriiodid-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 CH_2Cl_2 wird 15 min bei -78°C Schwefelwasserstoff (über CaCl_2 getrocknet) geleitet. Anschließend wird noch 1 h bei -78°C gerührt, das Lösungsmittel bei -20°C abgezogen und der verbleibende feinkristalline Niederschlag 3 h bei -20°C i. Hochvak. getrocknet.

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

Galliumtriiodid-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.

Galliumtriiodid-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.

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

Galliumtriiodid-1-Butanseelenol (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. Jakobsohn, 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) *I. 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* **26 A**, 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. Krilanowich*, *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**, 10098 a (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]