

DIE SCHWINGUNGSSPEKTREN DER ISOMEREN KOMPLEXE
N,N'-BIS(DIMETHYLGALLIUM)-*cis*- UND *trans*-N,N'-DIMETHYLOXAMID -
 EINE KRITISCHE ANALYSE

P.FISCHER, R.GRÖF und J.WEIDLEIN*

Fachbereich Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart-80, Pfaffen-
 waldring 55 (Deutschland)

(Eingegangen den 1. September 1977)

Summary

Reaction of $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ with *N,N'*-dimethyloxamide affords two isomeric *N,N'*-bis(dimethylgallium)-*N,N'*-dimethyloxamide complexes, characterized by crystal structure analysis as having *cis*- and *trans*-configuration with respect to the central oxamide C-C bond and belonging to the point groups C_{2v} (*cis*) and C_{2h} (*trans*), respectively. Both isomers which are formed in varying ratio, depending upon the reaction conditions, have been isolated in pure form; their vibration spectra (IR/RE) are analyzed in detail in points of alternative behaviour, and are assigned in all bands, especially in the Ga-C and Ga-X frequency region. The assignment receives further confirmation from a comparison with the vibrational data of the homologous *N,N'*-bis(dimethylgallium)oxamide (*cis/trans* isomer mixture).

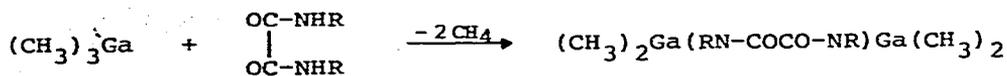
Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ mit *N,N'*-Dimethyloxamid entstehen zwei isomere *N,N'*-Bis(dimethylgallium)-*N,N'*-dimethyloxamid-Komple-

xe, die nach der Röntgenstrukturanalyse *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration um die zentrale Oxamid-C-C-Bindung aufweisen und der Punktgruppe C_{2v} (*cis*) bzw. C_{2h} (*trans*) zugehören. Die je nach Umsetzungsbedingungen in unterschiedlichem Molverhältnis anfallenden Isomeren konnten jeweils in reiner Form isoliert werden; ihre Schwingungsspektren (IR/RE) werden unter dem Gesichtspunkt der Alternanzregel detailliert analysiert und in allen Banden, vor allem im Ga-C- bzw. Ga-X-Bereich, zugeordnet. Die Zuordnung wird gestützt durch Vergleich mit dem Schwingungsdaten des homologen *N,N'*-Bis(dimethylgallium)oxamids (*cis/trans*-Isomerengemisch).

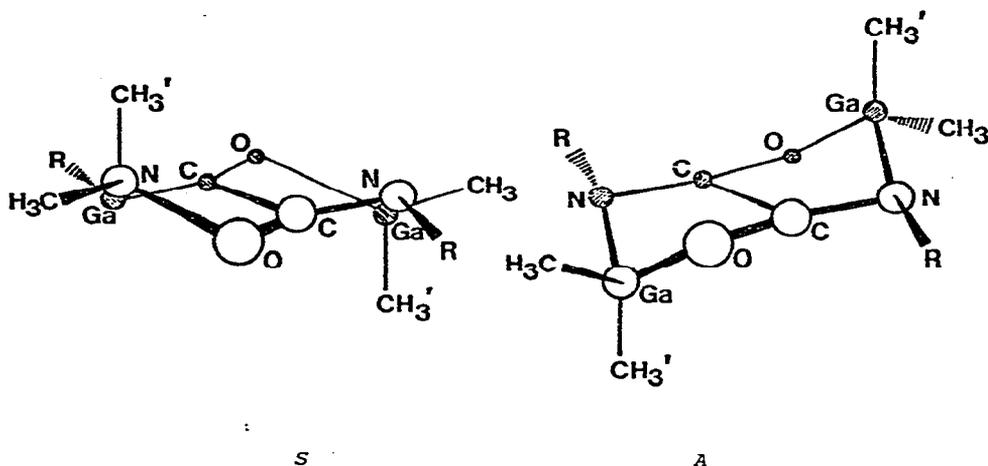
1. Einleitung

Trialkylderivate von Gallium und Indium reagieren mit Oxamiden der allgemeinen Formel $RNH-COCO-NHR$ zu konstitutionell einheitlichen 2:1-Umsetzungsprodukten [1,2], die zwar eindeutig monomer sind, jedoch aufgrund zusätzlicher Multiplizitäten in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in Form zweier Konfigurations- oder Konformationsisomere vorliegen müssen [1,3]. Das Isomerenverhältnis hängt dabei in noch nicht völlig gekläarter Weise von der Reaktionstemperatur sowie von Größe und Natur der Reste am Metallatom und Amidstickstoff ab [2,3] und läßt sich in weiten Grenzen variieren. Da die schwingungsspektroskopischen Daten eine zentrosymmetrische Molekülgeometrie zu fordern schienen, haben wir für *N,N'*-Bis(dimethylgallium)-*N,N'*-dimethyloxamid (**1b**) ursprünglich eine nicht-planare bicyclische Struktur mit zwei Quasi-Sessel-Konformationen vorgeschlagen (*S,A*) [1], die sich - unter Annahme eines nicht-planaren Amidstickstoffs - lediglich in der Orientierung der *N*-Methyl- relativ zu den beiden Galliummethylgruppen unterscheiden.



1a : R = H

1b : R = CH₃

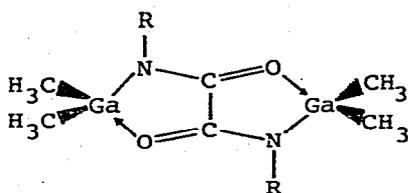
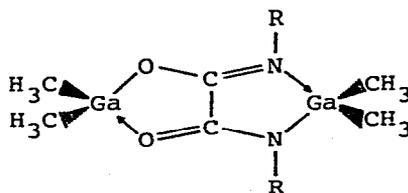


R	- gestaffelt zwischen den beiden Ga-CH ₃ , CH ₃ '	- synklinal zu (einem) Ga-CH ₃ antiperiplanar zu (einem) Ga-CH ₃ '
¹ H- ¹³ C-	NMR - einfacher Satz von Ga-CH ₃ -Resonanzen sowie je ein N-R- und C=O-Signal	- doppelter Satz von Ga-CH ₃ -Resonanzen sowie ebenfalls je ein N-R- und ein C=O-Signal

Mit der Annahme der beiden Sessel-Konformationen ließ sich zwar die experimentell gefundene NMR-Signalmultiplizität (s.o.), insbesondere der doppelte Satz von Ga-CH₃-Resonanzen für die "asymmetrische" Form A, befriedigend deuten; unerklärlich blieb jedoch die absolute Isochronie aller Kerne in den beiden Galliumsubstituenten der s-Form, obwohl der benachbarte nicht-planare Amidstickstoff, zumal bei Substitution durch R = CH(CH₃)₂ und CH₂-C₆H₅ [3], ein Asymmetriezentrum darstellt und eigentlich zu einer beobachtbaren Aufspaltung für die diastereotopen Ga-CH₃-Funktionen Anlaß geben sollte. Die extrem hohe Kon-

figurationsstabilität der beiden Isomeren ($\Delta G^\ddagger > 25 \text{ kcal/mol}$) stellte, neben dem stereochemischen Argument, einen weiteren gravierenden Einwand gegen das Vorliegen von zwei Sesselkonformationen dar.

Aus Isomerengemischen mit jeweils überwiegendem Anteil einer Modifikation konnten wir nun durch mehrfache fraktionierte Kristallisation bzw. Sublimation reine Kristalle der beiden Isomeren isolieren und röntgenographisch untersuchen [4,5]. Entgegen unserer früheren Annahme [1] besitzen beide Modifikationen ein *planares* Oxamidgerüst, unterscheiden sich aber in der relativen Orientierung ("*cis*", "*trans*") der beiden O-C-NR-Fragmente des Oxamidskeletts.

*trans**cis*

Während die *trans*-Form Zentrosymmetrie aufweist (Punktgruppe C_{2h}), fehlt dieses Symmetrieelement im *cis*-Isomeren (Punktgruppe C_{2v}), das demnach auch nicht das Alternanzverhalten zeigen dürfte, welches wir bei der ursprünglichen Analyse der Schwingungsspektren des (*cis/trans*-) Isomerengemischs konstatiert hatten [1]. Im folgenden sollen daher die IR- und Raman-spektren der *reinen* Isomeren erneut unter diesem Gesichtspunkt vergleichend untersucht und dabei insbesondere die Zuordnung der GaC_2 -Valenzen kritisch überprüft werden.

2. Schwingungsspektroskopische Analyse

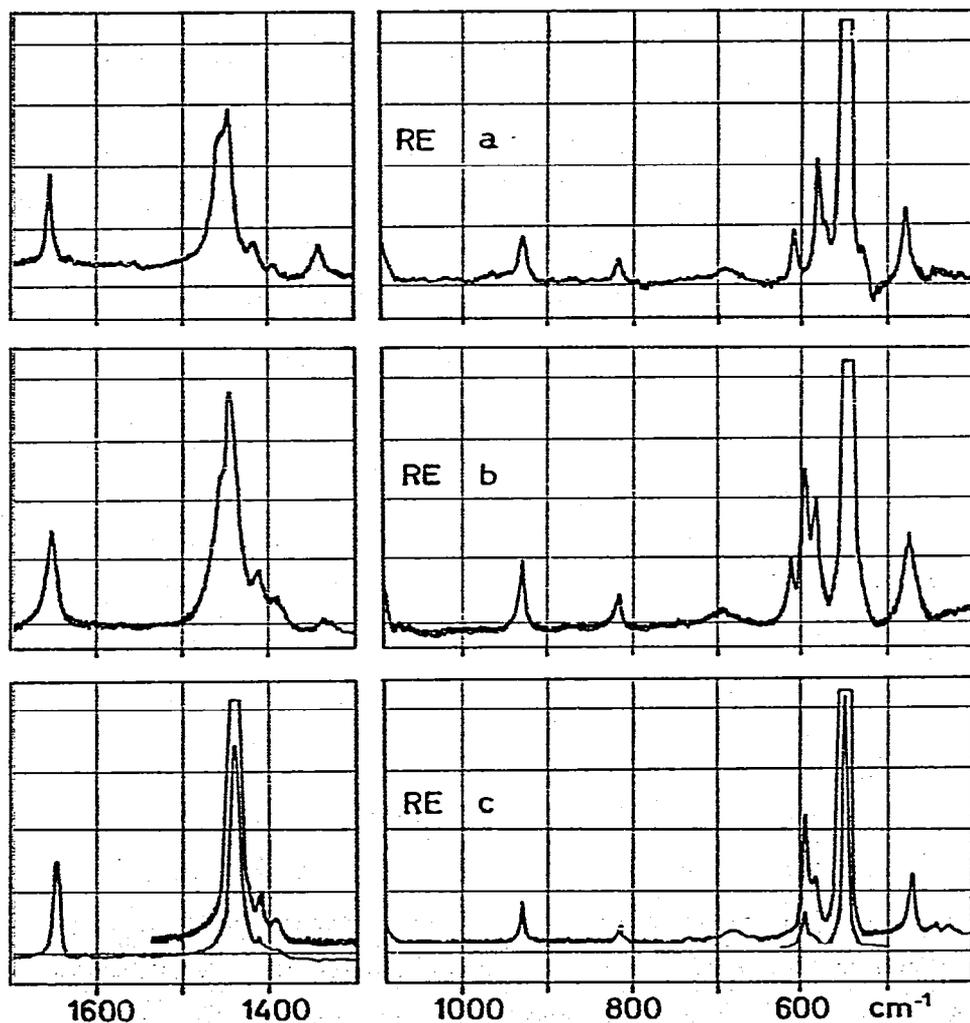
Legt man bei der Analyse des Schwingungsspektrums der *trans*-Form von **1b** (Abb. 1c) die Punktgruppe C_{2h} zugrunde, so gelingt eine vollständige Zuordnung der IR- und RE-Banden zu den einzelnen Vibrations-Moden. Das aufgrund der Zentrosymmetrie der Molekel zu fordernde Alternativverhalten erscheint streng gewahrt und zeigt, im Gegensatz zur ursprünglichen Analyse [1], keine Störungen, deren Deutung zusätzliche Hypothesen wie Kristallfeldeffekte etc. erforderte.

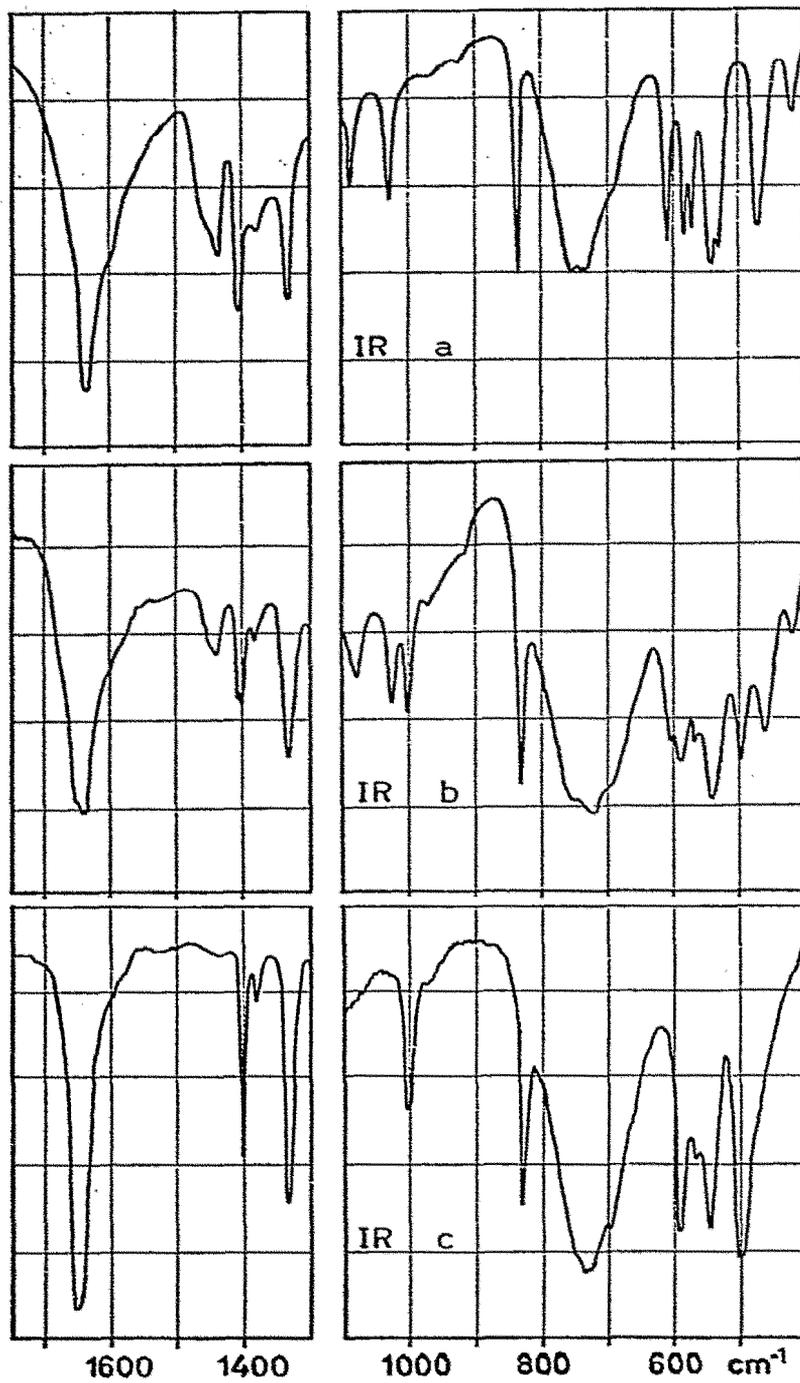
Von den - über die zentrale C-C-Bindung eng gekoppelten - Valenzschwingungen der beiden OCN-Fragmente erscheint die asymmetrische Gegentaktbewegung als intensive Absorption bei 1645 cm^{-1} im IR-, die zugehörige Gleichtaktbewegung nur knapp 10 Wellenzahlen frequenzhöher im Ramanspektrum. Die entsprechenden symmetrischen Vibrationen sind hingegen mit 1441 cm^{-1} ($\nu_s \text{ OCN}_{\text{gleichtakt}}$, RE) bzw. 1332 cm^{-1} ($\nu_s \text{ OCN}_{\text{gegentakt}}$, IR) stark aufgespalten; dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die symmetrische Gleichtakt-OCN-Valenz eine gleichzeitige Streckbewegung der zentralen C-C-Bindung bedingt, während bei den übrigen drei Kombinationen das C-C-Fragment zwar relativ zum Gesamtgerüst bewegt, in seiner Valenz aber nicht beansprucht wird.

Die OCN-Valenzschwingungen des reinen *cis*-Isomeren (Abb. 1a) sind mit denen der *trans*-Form (Abb. 1c) nahezu frequenzgleich, doch erscheinen hier alle vier (Kombinations-) Moden sowohl im IR- wie im Ramanspektrum. Besonders deutlich wird dies an der Bande für die symmetrische Gegentaktbewegung bei 1335 cm^{-1} im RE sowie an der Bande für die entsprechende Gleichtaktbewegung bei 1443 cm^{-1} im IR (mit einer signifikanten Schulter bei

Abb. 1. Ausschnitte aus den Schwingungsspektren von *N,N'*-Bis-(dimethylgallium)-*N,N'*-dimethyloxamid (1b) (IR als Hostafilon-Verreibung (1700-1300 cm^{-1}) bzw. Nujol-Verreibung (1100-400 cm^{-1}), RE als Festkörperaufnahme)

- a) reines *cis*-1b
- b) 50:50-Gemisch von *cis*- und *trans*-1b
- c) reines *trans*-1b





1455 cm^{-1}). Aufgrund ihrer Frequenzlage hatten wir diese Absorptionen im IR-Spektrum des *cis/trans*-Isomerengemischs (Abb. 1b) in Einklang mit vielen Literaturdaten [6] ursprünglich den asymmetrischen C-H-Deformationen der *N*- bzw. metallständigen CH_3 -Gruppen zugeordnet [1], die jedoch, wie der Vergleich mit dem reinen *trans*-Spektrum (Abb. 1c) erweist, keinen signifikanten Beitrag zum Gesamtspektrum der Oxamidkomplexe leisten. Die asymmetrischen OCN-Vibrationen der *cis*-Form zeigen gegenüber den entsprechenden Absorptionen der *trans*-Modifikation weder im RE noch im IR eine deutliche Bandenverbreiterung. Dies schließt eine effektive IR/RE-Koinzidenz allerdings nicht aus, denn $\nu_{\text{as}} \text{OCN}$ ist auch bei der *trans*-Form nur durch eine minimale Frequenzaufspaltung zwischen Gleich- und Gegentaktbewegung charakterisiert.

Anders als beim Oxamidskelett ist für die Eigenschwingungen der Dimethylgalliumbausteine im *trans*-Isomeren aufgrund der geringen Kopplung über das gesamte Molekülgerüst hinweg eine Aufspaltung in Gleich- und Gegentaktbewegungen nicht zu erwarten: symmetrische bzw. asymmetrische GaC_2 -Valenzschwingungen tauchen daher lediglich einfach und jeweils lagegleich im IR- und Ramanspektrum von *trans*-1b auf (Abb. 1c); sie liegen mit 549 bzw. 594 cm^{-1} im charakteristischen Ga-C-Bereich [7]. Im *cis*-Isomeren sind die beiden $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ -Bausteine durch konstitutionell unterschiedliche Umgebung charakterisiert: für ihre Eigenschwingungen ist daher mit einer *strukturbedingten* Aufspaltung zu rechnen. Tatsächlich zeigt Abb. 1a (*cis*-1b) im Bereich der Ga-C-Valenzen statt der einen ν_{as} -Absorption der *trans*-Form (Abb. 1c) je zwei IR- und Ramanbanden bei 610 und 580 cm^{-1} , die - durch Vergleich mit den entsprechenden Werten für Bis(dimethylgallium)oxalat (620 cm^{-1} [8]) und das dimere $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ (573 cm^{-1} [9]) - eindeutig der asymmetri-

TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHE DATEN DER BEIDEN ISOMEREN KOMPLEXE
N,N'-BIS(DIMETHYLGALLIUM)-*trans*- UND -*cis*-*N,N'*-DIMETHYLOXAMID
 (*trans*-1b UND *cis*-1b) (ν (cm⁻¹), Intensität^a)

<i>trans</i> -1b		<i>cis</i> -1b		Zuordnung
IR ^b	Raman ^c	IR ^b	Raman ^c	
-	1652 s		1656 s-m	ν_{as} OCN gleichtakt
1645 ss	-	1645 ss(br)	-	ν_{as} OCN gegentakt
-	1440 ss	1450 s-m	1455 (sh)	ν_s OCN gleichtakt
		1440 s-m	1446 s	(+ δ_{as} CH ₃ -N)
1406 s-m	1411 w	1406 s-m	1417 m-w	δ_{as} CH ₃ (-N, -M)
1385 w	1391 w	1382 w	1392 w(br)	δ_s CH ₃ (-N)
1338 s	-	1332 s-m	1338 w	ν_s OCN gegentakt
1204 s-m	1206 s	1201 s	1208 s	} δ_s CH ₃ -Ga
1197 s-m		1197 (sh)	1196 s-m	
1187 (sh)	1185 (sh)	1182 w		
-	1100 w	1091 m	1099 w	ρ CH ₃ (-N)
1008 m	-	1023 m	?	ν N-CH ₃ gegentakt
979 vw		972 vw		ρ CH ₃ (-N)
-	928 m-w	922 vw	928 w-m	ν_{C-C} (+ ν N-CH ₃ gl)
836 s-m	-	834 s-m		δ_s OCN gegentakt
-	813 w		816 w	δ_s OCN gleichtakt
		755 ss(br)		- (GaO ₂)
735 ss(br)		736 ss(br)		ρ CH ₃ (-Ga) - (GaN ₂) bzw. (GaON)
		725 (sh)		
705 (sh)	680 vw(br)	700 (sh)		
		610 m	610 m	ν_{as} GaC ₂ (GaO ₂)
594 s-m	594 s-m			ν_{as} GaC ₂ (GaCN)
		583 m	580 m	ν_{as} GaC ₂ (GaN ₂)
570 m	584 m(sh)	571 m-w	570 (sh)	δ_{as} OCN gl + geg
546 s-m	549 ss	546 s(br)	551 ss	ν_s GaC ₂
		530 m(sh)	535 (sh)	ν GaN ₂
501 s	-			ν GaON
-	469 m	472 s-m	475 m	δ NCH ₃ gl + ν GaO ₂
	439 w(br)	422 m-w	425 w(br)	} γ OCN + ν_s GaON
340 s-m		335 s	340 w	
	309 w			
237 m				ν_s GaN ₂
				δ N-CH ₃
	219 s-m		210 s-m	

^a ss, very strong (sehr stark); s, strong (stark); m, medium (mittel); w, weak (schwach); vw, very weak (sehr schwach); (br), broad (breite Absorption); (sh), shoulder (Schulter). ^b Verreibung in Nujol bzw. Hostafilon. ^c Festkörperraufnahme.

schen GaC_2 -Valenzschwingung eines mit zwei O bzw. zwei N koordinierten Dimethylgalliumrestes zugewiesen werden können. Relativ zu $\nu_{\text{as}} \text{GaC}_2$ für das *trans*-Isomere, dessen GaC_2 -Bausteine mit je einem O und N koordiniert sind, erscheinen die beiden Banden um jeweils denselben Betrag zu höheren bzw. niedrigeren Frequenzen verschoben. Im Gegensatz hierzu reagiert die symmetrische C-Ga-C-Valenz offensichtlich nicht auf Änderungen in der Koordination der $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}$ -Reste; IR- und Ramanpektrum zeigen jeweils eine unaufgelöste Absorption bei 551 cm^{-1} , frequenzgleich mit der entsprechenden $\nu_s \text{GaC}_2$ -Absorption des *trans*-Isomeren. Auch bei den Deformationen der galliumständigen Methylreste ($\delta_s \text{CH}_3 \sim 1200$ und $\rho \text{CH}_3 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$) ist das Vorliegen zweier unterschiedlicher $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ -Spezies an der Verdoppelung der im Falle der *trans*-Form nur einfachen Absorptionsbanden bzw. Ramanlinien zu erkennen (s. Tab. 1).

Für das bei der Synthese üblicherweise anfallende Gemisch von *cis*- und *trans*-1b [2,3] zeigt das Ramanspektrum dementsprechend vier Ga-C-Valenzbanden (Abb. 1b). Dabei überlappt die 580 cm^{-1} -Bande der *cis*-Form mit einer weiteren Bande des *trans*-Isomeren (s.u.). Der Frequenzbereich der RE-Linien bei 610 und 594 cm^{-1} dagegen ist beim jeweils anderen Isomeren frei von Absorptionen; ihre relative Intensität stellt daher ein (halbquantitatives) Maß für das *cis/trans*-Konfigurationsverhältnis der Galliumoxamidkomplexe dar, das *in praxi* allerdings der ^1H - und/oder ^{13}C -NMR-spektroskopischen Intensitätsbestimmung weit unterlegen ist [4].

Vom *N*-H-Oxamidkomplex 1a konnten wir bislang - mit Ausnahme einiger weniger Einkristalle der *cis*-Form für die Röntgenstrukturanalyse - nur Isomerengemische isolieren (*cis/trans*-Verhältnis 50:50 bis 30:70). Ein Vergleich mit den bislang

charakterisierten Schwingungen des *N*-Methylderivats 1b ist daher bei der Zuordnung des (bandenärmeren) Spektrums von 1a besonders wertvoll; wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, weisen die einzelnen Banden zumeist nur geringfügige Frequenz- bzw. Intensitätsverschiebungen auf.

	<i>trans</i> <u>1b</u>	<i>cis</i>	<u>1a</u> (<i>cis</i> + <i>trans</i>)
ν_{as} OCN _{gleichtakt}	1652	1656	1650
ν_{as} OCN _{gegentakt}	1645	1645	1645
ν_s OCN _{gleichtakt}	1440	1440 (1450, sh)	1482
ν_s OCN _{gegentakt}	1338	1332	1353
δ_s CH ₃ (Ga) ^a	1206	1208, 1196	1218, 1209
ρ CH ₃ (Ga) ^b	735	755, 736	763, 730
ν_{as} GaC ₂ ^a	594	610, 583	601 (<i>trans</i>); 618, 591 (<i>cis</i>)
ν_s GaC ₂ ^a	552	552	550

^a Raman-Effekt, ^b IR.

Von den restlichen Eigenschwingungen des Oxamidskeletts findet sich die Streckbewegung der zentralen C-C-Bindung von 1b, frequenzgleich für *cis*- und *trans*-Form, bei 925 cm^{-1} im RE; bei sehr hoher Konzentration läßt sich für die *cis*-Verbindung auch die (äußerst schwache) koinzidierende IR-Absorption identifizieren. Mit der C-C-Streckbewegung fällt bei 1b höchstwahrscheinlich die N-C-Gleichtaktschwingung der *N*-Methylbausteine zusammen (die zugehörige Gegentaktbewegung liegt bei 1008 bzw. 1023 cm^{-1} (*trans*- bzw. *cis*-1b), s. Tab. 1); im *N*-H-Komplex 1a dagegen muß die entsprechende RE-Linie bei 867 cm^{-1} ausschließlich der C-C-Valenz zugehören. Ihre gegenüber 1b deutlich erniedrigte Frequenz läßt sich plausibel mit einer stärkeren Kopplung zwischen ν_{C-C} und der symmetrischen OCN-Gleichtaktbewegung deuten (s.o.), die bei 1a in der Tat um

40 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben erscheint.

Für die letzte der markanten Oxamid-Gerüstschwingungen, die symmetrische OCN-Deformation, werden beim *trans*-Isomeren von 1b Gleich- und Gegentaktbewegung bei 813 bzw. 836 cm^{-1} jeweils ausschließlich im Raman- bzw. IR-Spektrum beobachtet (Abb. 1c). Im Spektrum der *cis*-Form treten beide Moden nahezu frequenzgleich auf; das hier ebenfalls zu konstatierende Alternativverhalten muß durch extreme Intensitätsunterschiede vorge-täuscht sein. Dieses Verhaltensmuster lassen bereits die OCN-Valenzen erkennen: die symmetrische OCN-Gegentaktbewegung tritt dort im RE nur so schwach auf, daß wir - bei der ursprünglichen Strukturanalyse des Isomerengemischs von 1b als (hochsymmetrische) *trans*- bzw. *A/S*-Form (Abb.) [1] - dieses scheinbare Durchbrechen des Alternativgebots auf Symmetrieverzerrungen im Kristallverband zurückgeführt hatten. Das Gemisch der isomeren *N*-H-Komplexe 1a zeigt die beiden symmetrischen OCN-Deformationen bei 810 und 859 cm^{-1} ebenfalls alternierend im Raman- bzw. IR-Spektrum; auch bei extremer Verstärkung ist die δ_s OCN-Gegentaktbewegung im RE nicht aufzuspüren. Die asymmetrischen in plane-OCN-Deformationen lassen sich beim *N*-Methylkomplex 1b als intensitätsschwache IR- und Ramanbanden bei 584 (*trans*) bzw. 571 cm^{-1} (*cis*) neben den GaC_2 -Valenzen lokalisieren; für 1a ist eine zufällige Entartung mit der ν_{as} GaC_2 -Bewegung bei 591 cm^{-1} anzunehmen.

Analog zu den GaC_2 -Valenzen (s.o.) ist auch für die Schwingungen der beiden OGaN -Fragmente im *trans-N*-Methylprodukt keine meßbare Aufspaltung in Gleich- und Gegentaktbewegung anzunehmen. Die asymmetrische GaON -Valenz wird der intensiven IR-Absorption bei 501 cm^{-1} zugewiesen; ein Vergleich mit ν_{as} GaON für das dimere Acetamid-Derivat $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga-N}(\text{CH}_3)\text{-CO-CH}_3]_2$

(488 cm^{-1} , IR [10]) sowie das völlige Fehlen dieser Bände beim *cis*-Isomeren untermauert diese Zuordnung, obgleich das - allerdings nur sehr schwach zu erwartende - Ramanpendant nicht beobachtet wird. Die zugehörige symmetrische GaON-Valenz läßt sich wegen der zwischen 500 und 300 cm^{-1} auftretenden, teilweise sehr intensiven Gerüstdeformationen nicht eindeutig festlegen (evtl. 440 cm^{-1} , RE).

Das *cis*-Isomere von 1b weist bei 530 und 472 cm^{-1} zwei koinzidierende IR/RE-Bandenpaare auf, die durch Vergleich mit den Daten für $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ [9] und $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}]_2\text{O}_4\text{C}_2$ [8] der GaN_2 - bzw. der GaO_2 -Valenz zugewiesen werden können. Die relativ hohe Intensität der IR-, vor allem aber der Ramanbande bei 472 cm^{-1} steht allerdings in grundlegendem Widerspruch zur ausgeprägten Polarität der Ga-O-Bindung, so daß diese Absorption keinesfalls allein von der GaO_2 -Valenz herrühren kann. Da das entsprechende Bandenpaar bei 1a nur sehr schwach auftritt, muß es sich vielmehr im wesentlichen um eine (Deformations-) Bewegung des (C-) N-CH_3 -Molekülteils handeln. Die analoge Bande (469 cm^{-1}) erscheint auch im Spektrum von *trans*-1b mit dem zu fordernden Alternativverhalten; sie wird der N-CH_3 -Gleichtaktdeformation zugeordnet.

3. Zusammenfassung

Nach Aussage der Röntgenstrukturdaten zeigen beide *N*-Methyl-Oxamidkomplexe, *cis*- und *trans*-1b, weitgehenden Bindungsausgleich innerhalb der $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ -Fragmente; auch die nur geringfügig verschiedenen ^{13}C -chemischen Verschiebungen für die Gerüst-Kohlenstoffe ($\Delta\delta_{\text{cis/trans}} < 0.7\text{ ppm}$) weisen auf praktisch identische Elektronendichte in den einzelnen Positionen hin. Die beiden

Isomeren unterscheiden sich somit primär nur in ihrem Symmetrieverhalten (C_{2h} gegenüber C_{2v}) und sollten daher im Prinzip einen Idealfall für die Anwendung der Alternanzregel darstellen.

Die detaillierte Analyse der Schwingungsspektren der reinen Isomeren wie des Gemischs zeigt jedoch klar, daß das Schwingungsverhalten von *cis*- und *trans*-**1b** nur in wenigen Frequenzbereichen signifikante Unterschiede aufweist. Vor allem das bei der *cis*-Form gegenüber dem *trans*-Isomeren nicht mehr vorhandene Alternativverhalten läßt sich eindeutig eigentlich nur an den OCN-Valenzen ablesen; die "fehlenden" Banden (z.B. der OCN-Deformationen) sind selbst unter extremsten Aufnahmebedingungen (maximale Verstärkung im RE bzw. hohe Konzentration beim IR) nur mit minimaler Intensität zu erwarten. Das macht auch die ursprünglich falsche Strukturzuordnung anhand des Gemisch-Spektrums verständlich [1].

Das Auftreten dieser spezifischen *cis/trans*-Isomerie scheint ein besonderes Charakteristikum der Gallium-Komplexe zu sein [3]; bei den homologen Al-Verbindungen sind weder röntgenographisch [1,4] noch NMR-spektroskopisch Anzeichen für die Existenz einer zweiten (*cis*-) Modifikation zu erkennen.

4. Experimentelles

Bei der Darstellung von *N,N'*-Bis(dimethylgallium)-*N,N'*-dimethyloxamid aus Trimethylgallium-etherat und *N,N'*-Dimethyloxamid [1,3] fällt **1b** stets als *cis/trans*-Isomerengemisch an, das unabhängig von der Zusammensetzung (*cis/trans* 80:20 bis 30:70) einen Fp. von 94°C aufweist. Bei der fraktionierten Sublimation eines Produkts mit überwiegendem *cis*-Anteil gelang es, das

reine *cis*-Isomere in Form dünner Nadeln zu isolieren (Fp. 106°C). Die Sublimation lieferte außerdem plättchenförmige Kristalle, die jedoch beide Modifikationen im selben Verhältnis enthielten wie das Sublimationsgut.

Bei der Umsetzung von etherfreiem $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ mit *N,N'*-Dimethyloxamid (Molverhältnis 2:1) unterhalb 0°C in Toluol wird überwiegend die *trans*-Form gebildet. Bei einem derartigen Ansatz (-10°C) erhielten wir reines *trans*-1b mit 90 % Ausbeute (Fp. 102°C).

N,N'-Bis(dimethylgallium)oxamid (1a) wird analog zu den übrigen Oxamidkomplexen [1,3] in Toluol aus Oxamid und $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ bzw. Trimethylgallium-etherat dargestellt (Ausbeute 70-80%); es entsteht stets ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomerem (Fp. 133°C).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Ga}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (285.6) ber. C 25.23 H 4.94 N 9.81
gef. C 25.38 H 5.00 N 9.72

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) : *N*-H δ 5.56, Ga-CH_3 (*trans*) - 0.16
 Ga-CH_3 (*cis*) - 0.10, -0.26 ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) : *trans*-1a C=O δ 167.92, Ga-CH_3 - 6.41 ppm
cis-1a C=O δ 167.17, Ga-CH_3 - 6.32, -7.25 ppm

Die kryoskopischen Mol.-Massenbestimmung wie die Massenspektren beweisen den monomeren Charakter des *N*-H-Oxamidkomplexes 1a.

Dank

Für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (J.W.). Herrn Dr. P. Schwarz (Firma Degussa, Hanau) gilt unser Dank für Materialspenden.

Literatur

- 1 H.U.Schwering, J.Weidlein und P.Fischer, J.Organometal.Chem., 84 (1975) 17.
- 2 P.Fischer, H.U.Schwering and R.Gräf, Diskussionsvorträge auf der Chemiedozententagung, Düsseldorf (1975).
- 3 R.Gräf, Diplomarbeit Univ. Stuttgart (1976).
- 4 P.Fischer, R.Gräf, J.Stezowski und J.Weidlein, J.Am.Chem.Soc., 99 (1977) im Druck.
- 5 P.Fischer, R.Gräf und J.Stezowski, unveröffentlichte kristallographische Ergebnisse.
- 6 L.J.Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Steinkopf-Verlag, Darmstadt, 1966, p.19.
- 7 J.Weidlein, J.Organometal.Chem., 49 (1973) 257.
- 8 H.U.Schwering, H.D.Hausen und J.Weidlein, Z.Anorg.Allg.Chem., 391 (1972) 97.
- 9 B.Eberwein, Diplomarbeit Univ. Stuttgart (1974).
- 10 H.U.Schwering und J.Weidlein, Chimia, 27 (1973) 536.