

Journal of Organometallic Chemistry, 76 (1974) 315–324
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

BIS(DIALKYLMETALL)QUADRATATE DER ELEMENTE ALUMINIUM, GALLIUM UND INDIUM

H.-U. SCHWERING, H. OLAPINSKI, E. JUNGK und J. WEIDLEIN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, D 7 Stuttgart-80, Pfaffenwaldring 55
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. März 1974)

Summary

The reaction of squaric acid, $H_2C_4O_4$, with the trialkyl derivatives of aluminium, gallium and indium (R_3M with $R = CH_3, C_2H_5$) in a 1/2 molar ratio leads to bis(dialkylmetal) squarates. The Ga and In compounds dissociate in water forming R_2M^+ and $C_4O_4^{2-}$ ions. From these solutions the squarates crystallize as mono- and dihydrates, respectively. The vibrational spectra (IR and Raman) are discussed.

Zusammenfassung

Quadratsäure, $H_2C_4O_4$, reagiert mit den Trialkylen des Aluminiums, Galliums und Indiums (R_3M mit $R = CH_3, C_2H_5$) bei der Umsetzung im Verhältnis 1/2 unter Bildung von Bis(dialkylmetall)quadrataten. Die Ga- und In-Verbindungen dissoziieren in Wasser unter Bildung von R_2M^+ und $C_4O_4^{2-}$ -Ionen. Aus diesen Lösungen kristallisieren die Quadratate in Form der Mono- bzw. Dihydrate aus. Die Schwingungsspektren (IR und Raman) werden diskutiert.

I. Einleitung

Bei der Umsetzung von einfachen Trialkylen der vier schweren Elemente der III. Hauptgruppe mit zweiwertigen Säuren im Verhältnis 2/1 erhält man nach der allgemeinen Reaktionsgleichung 1 in der Regel Bis(dialkylmetall)-derivate dieser Säuren. Derartige Verbindungen konnten bisher mit Schwefel-



säure [1, 2], Oxalsäure [3] und *N*-Methyloxamid [4] synthetisiert werden. Neben monomeren und niedrig assoziierten oligomeren Produkten entstehen auch hochpolymere, amorphe Verbindungen. Nach Aussage der Schwingungsspektren, der Protonenresonanzmessungen [1-4] und der Röntgenstrukturanalyse [5] an einem

Vertreter dieser Verbindungsklasse hat der Säurerest X (SO_4 , C_2O_4 bzw. $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2^-$ (CH_3)₂) stets die Funktion eines mehrzähligen Liganden.

Das erst vor wenigen Jahren gefundene Dihydroxycyclobutendion (Quadrat-säure $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ [6]) stellt ebenfalls eine relativ starke, zweiwertige Säure dar, welche wir entsprechend Gl. 1 mit den genannten Metalltrialkylen zur Reaktion brachten. Erwartet wurden Bis(dialkylmetall)quadratate mit dem resonanzstabilisierten Säurerest C_4O_4 als mehrzähligen Liganden. Für die Strukturermittlung der neu synthetisierten Präparate sollten dann schwingungsspektroskopische Daten herangezogen werden.

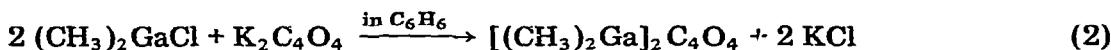
II. Darstellung und Eigenschaften

Die einfachen Trialkyle des Aluminiums, Galliums und Indiums reagieren mit Quadratsäure nach Gl. 1 in der gewünschten Weise. Da die Säure in organischen Lösungsmitteln, welche wir bei vergleichbaren Umsetzungen bislang stets verwenden konnten [1-4, 7], unlöslich ist, handelt es sich hier um heterogene Reaktionen. Obgleich die Säurestärke von $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ diejenige z.B. der Oxalsäure erheblich übertrifft, ist die Geschwindigkeit obiger Reaktion ausserordentlich gering. Selbst nach 8-10 tägigem Rühren des Ausgangsgemischs bei erhöhter Temperatur ($40-70^\circ\text{C}$) sind die Umsetzungen, auch bei Anwendung eines Metalltrialkylüberschusses bis zu 40%, nicht immer vollständig. Da auch die resultierenden Quadratate (Dioxocyclobutendiolate) in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, gelingt die Abtrennung der unumgesetzten Ausgangskomponente $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ nicht. Die analytischen Daten der erhaltenen Produkte (des Al und z.T. des Ga) sind aus diesem Grunde nicht einwandfrei.

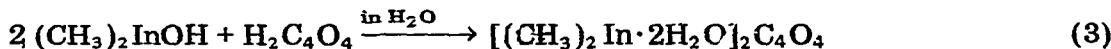
Die Bis(dialkylmetall)quadratate fallen als farblose (im Falle des Al leicht gelblich gefärbte) amorphe Feststoffe an, die bis etwa 300°C thermisch stabil sind, aber auch im Hochvakuum nicht sublimiert werden können. Die Aluminiumverbindung ist gegenüber Luftsauerstoff und Wasser empfindlich, im Raman-Laserlicht erfolgte eine heftige Explosion der in einer Kapillare eingebrachten Probe. Die Derivate des Galliums und Indiums sind an trockener Luft bei Raumtemperatur längere Zeit beständig. Sie lösen sich ohne Zersetzung in kaltem Wasser (In) oder in Gemischen aus Wasser und Methanol (Ga), doch sind nur die Lösungen der Dimethylprodukte auch bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar. (Bei den Diäthylderivaten kommt es schon bei etwa 15°C zur Abspaltung von Äthan.) Die evtl. in den Präparaten enthaltene Ausgangssäure verbleibt bei diesen Operationen als unlöslicher Rückstand. Aus den filtrierten Lösungen sind aber nicht mehr die wasserfreien Produkte zurückzugewinnen, sondern es kristallisieren beim Abkühlen auf $0-5^\circ\text{C}$ hydratisierte Quadratate aus. Man erhält beim Gallium das Monohydrat $\{(\text{CH}_3)_2\text{Ga}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_2\text{C}_4\text{O}_4$ und beim Indium das Dihydrat $\{(\text{CH}_3)_2\text{In}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_2\text{C}_4\text{O}_4$. Auch die Quadratate anderer zwei- und dreiwertiger Metalle liegen als Hydrate vor [8], sodass die Hydratbildung hier nur deshalb bemerkenswert erscheint, weil die Verbindungen neben Wasser "aktive" Metall-Kohlenstoff-Bindungen enthalten. Die hydratisierten Quadratate des Galliums und Indiums verwittern an Luft innerhalb weniger Minuten, in abgeschlossenen Glasröhrchen sind sie einige Stunden haltbar. Das gesamte Kristallwasser ist auch im Vakuum und bei erhöhter Temperatur nicht mehr vollständig zu entfernen. Die zunächst gut ausgebildeten, klaren und grossen Kristalle zerbröckeln in der

Mutterlauge nach 3-4 Tagen, wobei zwar keine Veränderung der analytischen Daten, dafür aber eine extreme Abnahme der Löslichkeit in Wasser festzustellen ist. Vergleichbare "Alterungserscheinungen" beobachteten wir z.B. auch bei den Bis(dialkylmetall)sulfaten dieser Elemente [1, 2].

Für die Gewinnung der Bis(dimethylmetall)quadratate konnten noch zwei weitere Wege gefunden werden:



und



Im ersten Fall (Gl. 2) kann das gebildete KCl mit Wasser ausgewaschen werden, wobei allerdings Verluste an Quadratrat in Kauf genommen werden müssen. Das primär anfallende, KCl-haltige Gemisch ist frei von $\text{K}_2 \text{C}_4 \text{O}_4$. Es eignet sich zur spektroskopischen Untersuchung des wasserfreien Produkts, da das enthaltene Alkalihalogenid keine nennenswerten Störungen verursacht.

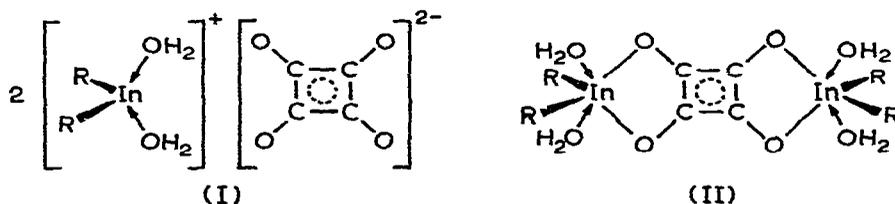
Im zweiten Fall (Gl. 3) arbeitet man in Wasser als Lösungsmittel, das gesuchte Quadratrat fällt beim Abkühlen der Lösung sofort in Form des Dihydrats an. Vor dem Abkühlen kann evtl. unumgesetzte Ausgangssäure abfiltriert werden.

III. Spektren und Strukturen

Ohne Schwierigkeiten lassen sich die Ramanspektren der bei Raumtemperatur beständigen wässrigen (bzw. methanolhaltigen wässrigen) Lösungen des $[(\text{CH}_3)_2 \text{Ga}]_2 \text{C}_4 \text{O}_4$ und $[(\text{CH}_3)_2 \text{In}]_2 \text{C}_4 \text{O}_4$ zuordnen. Zum Vergleich eignen sich die Lösungsramanspektren der in Wasser ebenfalls dissoziierenden Bis(dialkylmetall)sulfate [1] und Dialkylindiumsulfonate [9], sowie das Spektrum des in $\text{H}_2 \text{O}$ oder $\text{D}_2 \text{O}$ gelösten $\text{K}_2 \text{C}_4 \text{O}_4$ [10]. Die Dissoziation der genannten Quadratrate in hydratisierte und gewinkelt gebaute Dimethylmetallkationen ($\text{R}_2 \text{M}^+ \cdot x \text{H}_2 \text{O}$) und planare $\text{C}_4 \text{O}_4^{2-}$ -Anionen der hohen Symmetrie D_{4h} ist durch diesen Vergleich ramanspektroskopisch gesichert. Die Ergebnisse der $^1 \text{H-NMR}$ -Spektren der wässrigen Lösungen stehen in Einklang mit dieser Aussage.

Interessant schienen uns vor allem die Schwingungsspektren der wasserhaltigen Quadratrate, von denen, wegen des rasch eintretenden Zerfalls (Verwittern), nur das Indiumderivat einwandfreie Aufnahmen lieferte.

Für die Struktur der aus Wasser primär auskristallisierenden Verbindungen kommen z.B. beim Indium zwei plausible Möglichkeiten in Betracht, I und II.

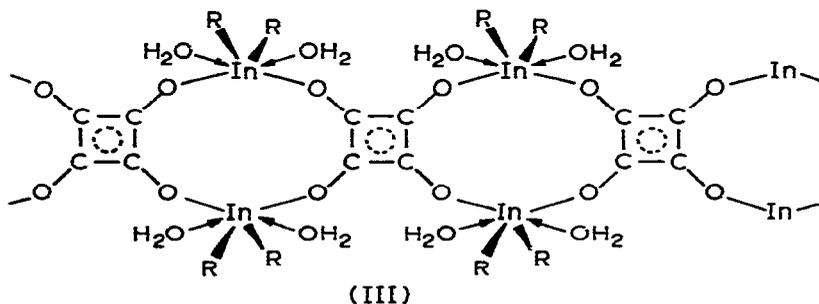


Bleiben die in wässriger Lösung nachgewiesenen Ionen auch im Kristall erhalten (Vorschlag I), so müsste das Festkörperspektrum mit dem der Lösung weitgehend übereinstimmen. Kommt es aber zu der in Modell II vorgeschlagenen Verknüpfung und damit zur Erhöhung der Koordinationszahl des Indiums auf 6 (bzw. auf 5 beim Ga), so sind, besonders im Bereich der Schwingungen des C_4O_4 -Grundgerüsts, markante Frequenzänderungen zu erwarten.

Das monomere Hydrat besäße nach II eine Struktur der Symmetrie D_{2h} . Die Schwingungen des Grundgerüsts müssen nach wie vor strenges Alternativverhalten zeigen. Im Vergleich zum $C_4O_4^{2-}$ -Ion der Symmetrie D_{4h} [10] ist, abgesehen von Frequenzverschiebungen, mit der Aufspaltung einer Reihe von Absorptionsbanden bzw. Ramanlinien zu rechnen. Die Veränderung der Aktivitäten der Schwingungen beim Übergang von der zentrosymmetrischen Punktgruppe D_{4h} zu ihrer Untergruppe D_{2h} kann nachfolgender Zusammenstellung [11] entnommen werden (p, polarisiert; dp, depolarisiert; v, verboten; a, aktiv; ia, inaktiv)

Punktgruppe D_{4h}			werden zu	Punktgruppe D_{2h}		
Schwingungen der Klassen				Schwingungen der Klassen		
IR	RE	Klasse		Klasse	IR	RE
ia	p	A_{1g}	→	A_g	ia	p
ia	v	A_{1u}	→	A_u	ia	v
ia	v	A_{2g}	→	B_{1g}	ia	dp
a	v	A_{2u}	→	B_{1u}	a	v
ia	dp	B_{1g}	→	A_g	ia	p
ia	v	B_{1u}	→	A_u	ia	v
ia	dp	B_{2g}	→	B_{1g}	ia	dp
ia	v	B_{2u}	→	B_{1u}	ia	v
ia	dp	E_g	→	B_{2g}	ia	dp
			→	B_{3g}	ia	dp
a	v	E_u	→	B_{2u}	a	v
			→	B_{3u}	a	v

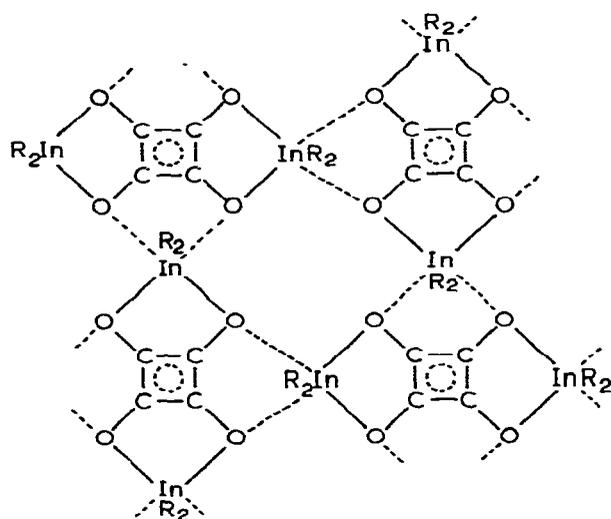
Die zunächst monomeren Hydrate wandeln sich nach kurzer Zeit möglicherweise in Oligomere um, was die Abnahme der Löslichkeit in Wasser erklären würde. Die MR_2 -Gruppierungen fungieren dann als Brücken zwischen den C_4O_4 -



Resten; z.B. wie in Str. III. Auch in derartigen Ketten besitzt die Grundeinheit $[(\text{CH}_3)_2\text{In}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2\text{C}_4\text{O}_4$ die Symmetrie D_{2h} , sodass die Spektren gealterter und frischer Proben im wesentlichen identisch sein sollten.

In den Spektren frisch hergestellter, bei Raumtemperatur getrockneter, fester Hydrate ist das für Strukturen der Symmetrie D_{2h} geforderte Alternativverhalten eindeutig festzustellen. So tritt beispielsweise die symmetrische und asymmetrische $\text{C}^{\equiv}\text{O}$ -Gleichtaktbewegung nur im Ramanspektrum in Erscheinung (1824 bzw. 1584 cm^{-1} im Galliumprodukt und 1796 bzw. 1583 cm^{-1} im Indiumprodukt), die zugehörigen Gegentaktbewegungen sind ausschliesslich im IR zu beobachten (Ga: 1565 bzw. 1495 cm^{-1} und In: 1525 bzw. 1472 cm^{-1}). Die letztgenannten $\text{C}^{\equiv}\text{O}$ -Schwingungen der Klassen B_{2u} und B_{3u} entsprechen im freien $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ -Ion der intensiven CO-Absorption der Klasse E_u bei etwa 1525 cm^{-1} [10]. Auch bei den übrigen zweifach entarteten Schwingungen dieser Klasse (die C—C-Valenzbewegung um 1100 cm^{-1} , sowie die $\text{C}^{\equiv}\text{O}$ -(in-plane)-Deformationsschwingung um 350 cm^{-1}) kommt es auf Grund der Symmetrierniedrigung von D_{4h} nach D_{2h} zu vergleichbaren Aufspaltungen. Insgesamt ist den IR- und Ramanspektren der hydratisierten Quadrata-keine Widersprüche zu den postulierten Strukturformen II bzw. III zu entnehmen.

Die Frequenzwerte der Spektren (RE) gelöster Bis(dimethylmetall)quadrata-ke des Ga und In und die entsprechenden IR- und Ramandaten der festen Hydrate sind in Tabelle 1 einander gegenübergestellt. Auf die Angabe der sehr lagekonstanten Valenzfrequenzen der Methylgruppen wurde dabei verzichtet. Die exakte Zuordnung der Spektren der wasserfreien Verbindungen stösst auf



(IV)

Schwierigkeiten. In diesen polymeren Produkten streben die Metallatome zweifellos ebenfalls Koordinationszahlen grösser als 4 an. Neben den beiden Kohlenstoffatomen der Alkylreste stehen aber nur die Sauerstoffatome des C_4O_4 -Grundbausteins als Koordinationspartner der Metalle zur Verfügung. Dies hat zur Folge, dass die zunächst isolierten Einzelmoleküle (Vorschlag II) evtl. über Ketten (Vorschlag III) in kompliziertere Netzstrukturen übergehen, wobei den O-Atomen die

TABELLE 1

IR- UND RAMANDATEN DER BIS(DIMETHYLMETALL)QUADRATATE DES GALLIUMS UND INDIUMS

$[(CH_3)_2Ga]_2C_4O_4$ wässrige Lösung RE(Int) (cm^{-1})	$[(CH_3)_2In]_2C_4O_4$ wässrige Lösung RE(Int) (cm^{-1})	Zuordnung (Klasse)	$[(CH_3)_2Ga.H_2O]_2C_4O_4$ fest	IR(Int)	RE(Int)	$[(CH_3)_2In.2H_2O]_2C_4O_4$ fest	IR(Int)	RE(Int)	Zuordnung (Klasse)
1780 s .p	1792 ss p	$\nu_8(C^{=O}-Gl.) (A_g)$	3360 sst (br)	1824 s	1798 s	3250 sst (br)	1824 s	1798 s	$\nu_8, \nu_{as}(H_2O)$ $\nu_8(C^{=O}-Gl.) (A_g)$ $\delta(OH_2)$
1676 m dp	1688 m dp	$\nu_{as}(C^{=O}-Gl.) (B_{2g})$	1640 m (br)	1584 st-m	1583 m	1600 s-m (br)	1584 st-m	1583 m	$\nu_{as}(C^{=O}-Gl.) (B_{1g})$ $\nu_8(C^{=O}-Geg.) (B_{3u})$ $\nu_{as}(C^{=O}-Geg.) (B_{2u})$
1215 st p	1180 st p	$\delta_9(CH_3-M)$	1565 st-m 1495 sst	1201 st-m	1179 sst	1525 m(Sch) 1472 sst	1201 st-m	1179 sst	$\delta_9(CH_3-M)$ $\nu(C^{=O}) (A_g)$
1150 st-m dp	1124 st-m dp	$\nu(C-C) (B_{1g})$	1208 m	1154 st	1140 st	1179 s	1154 st	1140 st	$\nu(C^{=O}) (B_{2u})$ $\nu(C^{=O}) (B_{3u})$
	IR: 1090 st	$\nu(C-C) (E_u)$	1122 m			1096 st-m			$\rho(CH_3-M)$
	737 (sch)	$\rho(CH_3)$	1101 m			1081 st-m			$\nu(C_4-Puls.) (A_g)$
717 st p	726 st p	$\nu(C_4-Puls.) (A_{1g})$	755 st-m (br)	768 st-m	726 st-m	740 st	768 st-m	726 st-m	$\delta(C^{=O}) (B_{2g}, B_{3g})$ $\delta(C_4-Ring) (B_{1g})$
640 m dp	660 ss	$\delta(C_4-Ring) (E_g)$	660 (Sch)	668 st-m	644 st (br)	660 (Sch)	668 st-m	644 st (br)	$\nu_{as}(MC_2)$?
610 s dp	651 m dp	$\delta(C_4-Ring) (B_{2g})$	609 st	646 m	580 ss	609 st	646 m	580 ss	
580 sst p	560 s dp	$\nu_{as}(MC_2)$	609 st	612 s-m	523 ss	609 st	612 s-m	523 ss	
	501 sst p	$\nu_8(MC_2)$	548 m	550 sst	501 sst	500 ss	550 sst	497 (Sch)	$\nu_8(MC_2)$
	IR: 350 m	$\delta(C^{=O} \text{ in pl.}) (E_u)$	451 m	405 s (br)	393 ss (br)	451 m	405 s (br)	393 ss (br)	$\delta(C^{=O} \text{ in pl.}) (B_{2u}, B_{3u})$ $\delta + \nu(M-O)?$
300 (Sch)	290 s dp	$\delta(C^{=O} \text{ in pl.}) (B_{1g})$	440 st-m	315 s	265 ss (br)	362 st-m	315 s	265 ss (br)	$\delta(C^{=O} \text{ in pl.}) (A_g)$ $\delta(C^{=O}) (B_{1u})$
	IR: 260 m	$\delta(C^{=O}) (A_{2u})$	255 st-m			255 st-m			

δ st, stark; m, mittel; s, schwach; ss, sehr schwach; (Sch), Schulter; (br), breit; in pl., "in plane"; Gl, Gleichakttschwingung; Geg, Gegentakttschwingung; p, polarisiert; dp, depolarisiert.

Koordinationszahl drei zuzuordnen ist, etwa wie dies für Dialkylindiumacetate röntgenographisch nachgewiesen werden konnte [12] (Strukturvorschlag IV).

Bei einem völlig geordneten Aufbau dieser Art sollte für die Schwingungen des C_4O_4 -Grundkörpers nach wie vor Alternativverhalten zu beobachten sein. Da für eine ganze Reihe von Schwingungen das geforderte Alternativgebot durchbrochen wird und da es zur Aufspaltung verschiedener Absorptionsbanden bzw. Ramanlinien kommt, muss mit einer Verzerrung des hochsymmetrischen Grundgerüsts gerechnet werden. Die in den beiden Spektrenarten jeweils verbotenen Schwingungen treten allerdings nur mit sehr geringer Intensität in Erscheinung, sodass das Ausmass der Störung vermutlich nicht stark sein wird.

In Tabelle 2 sind die IR- und Ramandaten der wasserfreien Bis(dimethylmetall)quadratate des Al, Ga und In nebst den Zuordnungsvorschlägen zusammengestellt.

Weder in den wasserfreien noch in den hydratisierten Quadraten des Galliums und Indiums können die Metall—O-Valenzschwingungen eindeutig bestimmten Banden zugeordnet werden. Aufgrund des beträchtlichen ionischen Bindungsanteils zwischen den O-Atomen des Grundkörpers und den Metallatomen der MR_2 -Gruppierungen sind diese Vibrationen auch nur mit sehr geringer Intensität zu erwarten. Im Gegensatz dazu können im IR-Spektrum des Aluminiumderivats zwischen 300 und 500 cm^{-1} starke Absorptionen durchaus den Al—O-Schwingungen angehören, denn hier ist auch nicht mehr von einem ionischen Bindungscharakter zu sprechen.

IV. Experimentelles

Die benötigte Quadratsäure stellte uns freundlicherweise die Fa. Chemische Werke Hüls zur Verfügung. Die im Handel erhältlichen Trialkyle $(CH_3)_3Al$ und $(C_2H_5)_3Al$ wurden durch einmalige Destillation gereinigt. Sie dienten vornehmlich zur Gewinnung der einfachen Trialkyle des Galliums, welche durch Umalkylierung aus $GaBr_3$ zu erhalten sind. Für die Darstellung des $(CH_3)_3Ga$ lösten wir (in Abänderung der für $(C_2H_5)_3Ga$ beschriebenen Methode [13]) das in einem Dreihalskolben vorgelegte Tribromid (155 g, 0.5 mol) in etwa 50 ml Dimethylaluminiumbromid auf. Die Temperatur im Reaktionsgefäß stieg bei dieser Operation auf etwa $140^\circ C$ an, sie wurde mittels eines (Silikon-)Ölbades während der nun folgenden tropfenweisen Zugabe von $(CH_3)_3Al$ (120 g, 1.67 mol) bei diesem Wert fixiert. Das Kernstück der einfachen Apparatur ist eine etwa 30 cm lange, temperierbare Vigreux-Kolonne, deren Heizmantel mit Hilfe eines kleinen Thermostaten auf der Siedetemperatur des Galliumtrimethyls ($56^\circ C/760\text{ mmHg}$) gehalten wurde. Für die wesentlich höher siedenden Komponenten $(CH_3)_3Al$ und $(CH_3)_2AlBr$ hat die Kolonne den Charakter eines Rückflusskühlers. Auf diese Weise kann bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von $(CH_3)_3Al$ gearbeitet werden; das im Laufe der Trimethylzugabe entstehende Galliumtrimethyl destilliert sofort aus dem Reaktionsgemisch ab (53 g). Die Ausbeuten an $(CH_3)_3Ga$ (bezogen auf eingesetztes Tribromid) liegen zwischen 90-93%. Sie lassen sich auf über 95% steigern, wenn ohne Dimethylaluminiumbromid als Lösungsmittel gearbeitet wird. Das jeweils abdestillierende Galliumtrimethyl ist bromidfrei und ohne weitere Reinigung für präparative Zwecke verwendbar. Auf dieselbe Weise kann z.B. aus $(C_2H_5)_2Zn$ und $(CH_3)_3Al$ Zinkdimethyl ebenfalls in etwa 90%iger

TABELLE 2

IR- UND RAMANDATEN DER WASSERFREIEN BIS(DIMETHYLMETALL)QUADRATATE^a

IR (Int) (cm ⁻¹)	[(CH ₃) ₂ Al] ₂ C ₄ O ₄ nicht analysiert		[(CH ₃) ₂ Ga] ₂ C ₄ O ₄ KCl-haltig		IR (Int) (cm ⁻¹)	RE (Int) (cm ⁻¹)	IR (Int) (cm ⁻¹)	RE (Int) (cm ⁻¹)	Zuordnungen											
	1877 st	1522 sst	1470 (Sch)	1201 s-m 1189 s						1125 (Sch)	1119 s-m	1099 m	709 st (br)	590 s-m 489 st	382 m 300 st-m					
	1560 st	1480 sst	1458 (Sch)	1204 m	1155 s (br)	1119 s-m	1099 m	768 st-m	737 st (br)	640 (Sch)	560 st-m	500 s	429 m	399 st-m	270 m	1808 s 1594 m 1582 m	1808 s 1594 m 1582 m	1808 s 1594 m 1582 m	1808 s 1594 m 1582 m	ν _g (C [≡] O-Gl.) ν _{as} (C [≡] O-Gl.) ν _g (C [≡] O-Geg.)
	1560 st	1480 sst	1458 (Sch)	1204 m	1155 s (br)	1119 s-m	1099 m	768 st-m	737 st (br)	640 (Sch)	560 st-m	500 s	429 m	399 st-m	270 m	1808 s 1594 m 1582 m	1808 s 1594 m 1582 m	1808 s 1594 m 1582 m	1808 s 1594 m 1582 m	ν _{as} (C [≡] O-Geg.) + δ _{as} (CH ₃) δ _g (CH ₃) ν (C [≡] C) ν (C [≡] C) ν (C [≡] C) ν (C ₄ -Pulsation) ρ (CH ₃) (+ν _{as} (AlC ₂)) δ (C [≡] O) ν _{as} (MC ₂) ν _g (MC ₂) δ (C [≡] O)
	1560 st	1480 sst	1458 (Sch)	1204 m	1155 s (br)	1119 s-m	1099 m	768 st-m	737 st (br)	640 (Sch)	560 st-m	500 s	429 m	399 st-m	270 m	1808 s 1594 m 1582 m	1808 s 1594 m 1582 m	1808 s 1594 m 1582 m	1808 s 1594 m 1582 m	ν (M [≡] O) δ (C [≡] O)

^a Hinweis siehe Tab. 1

Ausbeute präpariert werden. Die Indiumtrialkyle erhielten wir nach bekannten Grignardverfahren [14] aus In-Mg-Legierungen und CH_3Br (bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) in Äther als Lösungsmittel.

Die Umsetzungen der Trialkyle mit Quadratsäure wurden in einem kleinen Zweihalskolben (mit Rückflusskühler) bei 70°C (40°C für $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$) meist in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt. Die Säure wurde hierzu auf einmal zum verdünnten Trialkyl gegeben, die Mischung anschliessend 5-8 Tage heftig bei der angegebenen Temperatur gerührt. Eine langsame Gasentwicklung zeigte den Verlauf der Reaktion an. Die gebildeten Quadratsäure werden abfiltriert, mit Benzol oder CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Wasser (oder Wasser-Methanol-Gemischen etwa 9/1) können die Hydrate des Dimethylindium- oder Dimethylgalliumquadratsäure gewonnen werden.

$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}]_2\text{C}_4\text{O}_4$ ist auch aus $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$ und $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_4$ zugänglich. Dazu werden die Ausgangskomponenten in stöchiometrischer Menge in Benzol als Lösungsmittel etwa 10 Stunden bei 60°C gerührt. Das entstehende KCl wird mit H_2O ausgewaschen, eine anschliessende Umkristallisation aus einem $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ -Gemisch (9/1) liefert wiederum das Monohydrat der Verbindung. Das Dihydrat der homologen Indiumverbindung erhält man am besten auf folgende Weise: 4 g $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ (25 mmol) werden in 25 ml Benzol gelöst und langsam, unter Kühlung auf $5-10^\circ\text{C}$, mit etwa 0.45 g Wasser (25 mmol) versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung (Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{InOH}$) gibt man weitere 20 ml Wasser hinzu und trägt in die heftig gerührte Suspension 1.36 g $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (12 mmol) ein. Die Mischung wird 30 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Man filtriert von evtl. vorhandenen unlöslichen Anteilen ab und trennt Benzol und wässrige Phase in einem kleinen Scheidetrichter. Bei $5-6^\circ\text{C}$ kristallisiert aus der wässrigen Lösung das Dihydrat der Bis(dimethylindium)quadratsäure in Form farbloser, klarer, nadel- und quaderförmiger Kristalle aus. (Ausbeute 40% bezogen auf eingesetztes Trimethyl.)

TABELLE 3
ANALYTISCHE DATEN

Ausgangs- verbindungen g (mmol)		Reaktionsprodukte	Ausbeute (%)	Analysen gef. (ber.) (%)		
R_3M	$\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$			Metall	C	H
6.5(90)	3.7(33)	$[(\text{CH}_3)_2\text{Al}]_2\text{C}_4\text{O}_4$	etwa 80 (nicht analysenrein)	18.5 (23.86)	40.0 (42.49)	4.92 (5.34)
5.2(45)	1.6(14)	$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}]_2\text{C}_4\text{O}_4$	85	43.1 (44.74)	31.1 (30.83)	3.91 (3.88)
5.5(36)	1.2(11)	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ga}]_2\text{C}_4\text{O}_4$	90	36.4 (37.91)	38.6 (39.19)	5.50 (5.48)
4.8(30)	1.1(10)	$[(\text{CH}_3)_2\text{In}]_2\text{C}_4\text{O}_4$	75	56.9 (57.15)	23.9 (23.91)	3.10 (3.01)
5.1(25)	1.1(10)	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{In}]_2\text{C}_4\text{O}_4$	80	50.5 (50.14)	30.9 (31.47)	4.25 (4.40)
siehe Text		$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}\cdot\text{H}_2\text{O}]_2\text{C}_4\text{O}_4$	60	39.7 (40.10)	27.8 (27.63)	4.25 (4.63)
siehe Text		$[(\text{CH}_3)_2\text{In}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2\text{C}_4\text{O}_4$	40	48.3 (48.45)	20.0 (20.27)	4.29 (4.25)

Tabelle 3 enthält die analytischen Daten der wasserfreien und hydratisierten Quadrata. Die Ausbeuten beziehen sich bei den wasserfreien Verbindungen auf die im Unterschuss eingesetzte Säure, sonst auf die Alkylmetall-Komponente. Die C und H Werte wurden nach den üblichen Methoden der organischen Verbrennungsanalyse ermittelt, die Metallgehalte in der Regel nach hydrolytischer Zersetzung der Probe mit HNO₃ und Verglühen des Rückstandes zum Oxid. Auf die z.T. auftretenden Analysenmängel ist bereits hingewiesen worden.

Die IR-Spektren wurden mit den Geräten Beckman IR 10 und 12 sowie einem Perkin—Elmer Modell 457, aufgenommen. Für die Ramanaufnahmen stand ein Spektrophotometer der Firma Coderg, PHO, zur Verfügung. Die Anregung erfolgte mit der blaugrünen Linie (4880 Å) eines Argonlasers.

Dank

Herrn Prof. Dr. E. Allenstein danken wir herzlich für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Unser Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 H. Olapinski und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 87.
- 2 H. Olapinski und J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B*, 29 (1974) 114.
- 3 H.-U. Schwering, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 391 (1972) 97.
- 4 H.-U. Schwering, P. Fischer und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 5 H.-D. Hausen, K. Mertz und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 17.
- 6 G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 927, siehe dort weitere Lit.
- 7 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 257, siehe dort weitere Lit.
- 8 R. West und H.Y. Niu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2589.
- 9 H. Olapinski, J. Weidlein und H.-D. Hausen, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 193.
- 10 M. Ito und R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2580.
- 11 S.D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw Hill, London, 1972, Seite 301.
- 12 H.-D. Hausen und H.-U. Schwering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 398 (1973) 119,
F.W.B. Einstein, M.M. Gilbert und D.G. Tuck, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 248.
- 13 R. Dötzer und F. Engelbrecht, *DAS 1158977* vom 14.5, 1960.
- 14 E. Todt und R. Dötzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 321 (1963) 120.