

Journal of Organometallic Chemistry, 99 (1975) 223–230
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIALKYLMETALLHYDROXAMATE — MONOMERE METALLORGANISCHE FÜNFRINGMOLEKÜLE DES GALLIUMS, INDIUMS UND THALLIUMS

HANS-ULRICH SCHWERING und JOHANN WEIDLEIN*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart-80, Pfaffenwaldring 55 (B.R.D.)

(Eingegangen den 13. Mai 1975)

Summary

The reaction of $\text{HON}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ with the trialkyl derivatives of gallium, indium and thallium yields dialkylmetal hydroxamates. The IR-, Raman- and ^1H NMR-spectra of these monomeric products with five-membered ring-skeletons are discussed.

Zusammenfassung

Die Trialkyle des Galliums, Indiums und Thalliums reagieren mit $\text{HON}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ unter Bildung von Dialkylmetallhydroxamaten. Die IR-, Raman- und ^1H -NMR-Spektren dieser monomeren Fünfringmoleküle werden diskutiert.

Einleitung

In zahlreichen Arbeiten aus jüngster Zeit wird über die Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von metallorganischen Verbindungen des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums berichtet [1-4]. In der Regel wurden diese Produkte relativ einfach durch Umsetzung der reinen Metallalkyle mit verschiedenen Säuren HX im Molverhältnis 1/1 nach Gl. 1 erhalten.

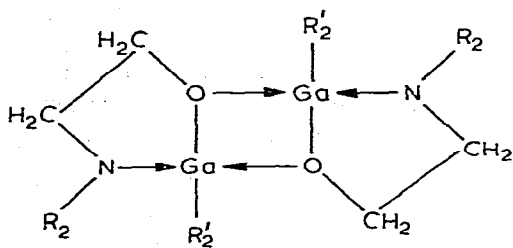


Kryoskopisch, ebullioskopisch oder auch massenspektrometrisch konnte zwischen monomeren und zwei- oder mehrfach assoziierten Ringmolekülen unterschieden werden. Bei den monomeren Verbindungen mit viergliedrigen Ringgerüsten sind die Dialkylgallium- und -indiumderivate der Mono- [5] und Dithioessigsäure [6] zu nennen; die in Lösung nicht assoziierten Dialkylmetallacetylaceto-

nate des Al, Ga oder In zählen zu den Vertretern mit sechsgliedrigen Grundgerüsten [7].

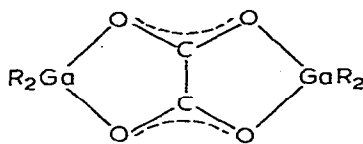
Ziel unserer Versuche war es, die Reihe der monomeren Dialkylmetallverbindungen um solche mit fünfgliedrigen Ringgerüsten zu erweitern. In Analogie zu den Vier- und Sechsringsmolekülen waren demnach als H-acide Reaktionspartner der Metalltrialkyle "Säuren" erforderlich, deren zweizählige Säurereste X vier der fünf Glieder der gesuchten Ringe ergeben können.

Äthanolamin ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) bzw. seine *N*-alkylierten Derivate ($\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) oder Abkömmlinge der Hydroxamsäure ($\text{HON}(\text{R})\text{C}(=\text{O})\text{R}'$ mit R und/oder $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$) schienen zur Gewinnung der gesuchten 5-Ringverbindungen geeignet zu sein. Bei den nach Gl. 1 durchgeführten Umsetzungen mit den Äthanolaminen [8] resultierten aber nur dimere Produkte, für welche Strukturen mit zwei $\text{R}_2\text{MN}(\text{R}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{MR}_2)$ -Brücken (also 10-gliedrige Ringe) vorgeschlagen wurden [8]. Neuste röntgenographische Untersuchungen zeigen dagegen zwei miteinander assoziierte 5-Ringeinheiten [9], deren Verknüpfungsart sich zwangsläufig grundlegend von den schon bekannten Doppelfünfringstrukturen der Dialkylgalliumoxalate [10] und Dialkylmetalloxamide [3] unterscheidet:



Äthanolaminderivat

($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$)



Oxalate

($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$)

Im Gegensatz dazu sind mit Derivaten der Hydroxamsäure monomere Dialkylmetallverbindungen von Elementen der III. Hauptgruppe zu erhalten, über die im folgenden berichtet wird.

Darstellung und Eigenschaften

Zu den mit Benzol verdünnten Trialkylen des Galliums, Indiums und Thalliums wird die stöchiometrische Menge an *N*-Methylhydroxamsäure ($\text{HON}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \equiv \text{NMAH}$) als Aufschlammung in Benzol in kleinen Portionen bei Temperaturen zwischen 5 und 10°C zugegeben. Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen, wird nach beendeter Zugabe noch etwa 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Die meist festen Reaktionsprodukte lassen sich durch Destillation oder Sublimation im Vakuum leicht reinigen. Die Löslichkeit der Dimethylmetallhydroxamate in unpolaren organischen Lösungsmitteln nimmt vom Gallium zum Thallium hin drastisch ab: Die Beständigkeit und Löslichkeit in Wasser nimmt in derselben Richtung zu. Das flüssige Diäthylgalliumderivat ist mit Benzol oder CCl_4 in nahezu jedem Verhältnis mischbar. Soweit es die Löslichkeits-

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE KONSTANTEN DER SYNTHETISIERTEN VERBINDUNGEN

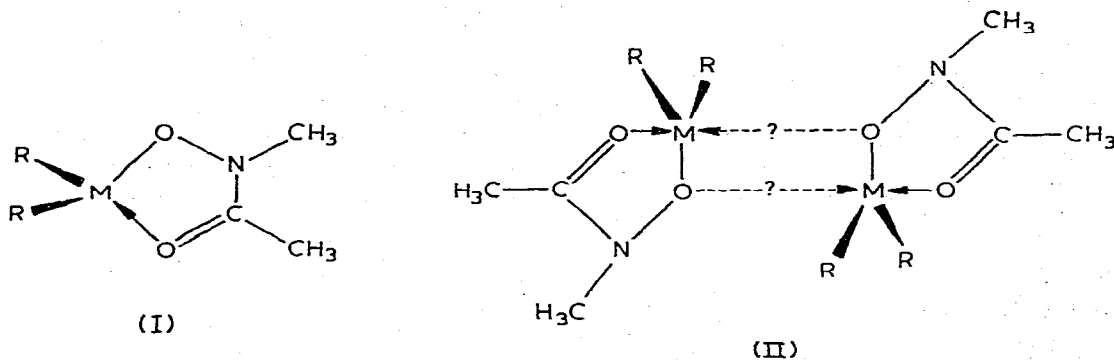
Verbindung	Fp. (°C)	Kp. (°C/10 ⁻⁴ mmHg)	Subl. (°C/10 ⁻⁴ mmHg)
(CH ₃) ₂ GaNMAH	74-76		55-60
(C ₂ H ₅) ₂ GaNMAH		43-45	
(CH ₃) ₂ InNMAH	163-166		100-105
(CH ₃) ₂ TlNMAH	exp. 160		115-120

verhältnisse gestatteten, ergaben kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in C₆H₆ (im Gegensatz zu den Derivaten des als Grundkörper zu bezeichnenden Hydroxylamins, HONR₂ [11]) stets das einfache Formelgewicht. Bemerkenswert ist die hohe thermische Stabilität der Dialkylmetallhydroxamate; nur das Thalliumderivat explodiert vor Erreichen des Schmelzpunktes bei etwa 160°C. Die physikalischen Konstanten der neu synthetisierten Verbindungen sind in Tabelle 1 enthalten.

Das in Tabelle 1 fehlende Aluminiumhomologe kann nicht nach der beschriebenen Methode gewonnen werden. Aluminiumtrimethyl reagiert zwar auch in grosser Verdünnung ausserordentlich heftig mit NMAH, dabei entsteht aber nur ein Gemisch verschiedener polymerer und wenig flüchtiger Produkte uneinheitlicher Zusammensetzung. Die Abtrennung und Reinigung der zweifellos ebenfalls entstehenden Hydroxamats ist nicht gelungen.

Spektren und Strukturen

Für die in Lösung monomeren Dialkylmetallhydroxamate ist vor allem eine Struktur mit vierfach koordinierten Metallatomen zu diskutieren (I und II).



Ob es in den Feststoffen zu einer mehr oder weniger starken Verknüpfung (II) der monomeren Einheiten (I) kommt, etwa in der bei den Äthanolaminderivaten gefundenen Art [9], ist mit Hilfe der Schwingungsspektren nicht zu beweisen, aber auch nicht zu widerlegen. Da sich aber die IR- und Ramanspektren der festen und in CCl₄ oder C₆H₆ gelösten Derivate der NMAH nicht nennenswert unterscheiden, kann bei der Diskussion der Lösungsspektren zweifellos von einer Struktur nach Modell I ausgegangen werden, zumal derartige Atomanord-

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ DER METHYL- UND ÄTHYLPROTONEN ^a

Verbindung ^b	δ (ppm)			
	CH ₃ (Metall)	CH ₂ (Metall)	CH ₃ (C)	CH ₃ (N)
(CH ₃) ₂ GaNMAH	-0.27		2.17	3.43
(C ₂ H ₅) ₂ GaNMAH	1.00	0.33	2.13	3.37
(CH ₃) ₂ InNMAH	-0.13		2.12	3.43
(CH ₃) ₂ TlNMAH	0.95		2.05	3.42
NMAH			1.80	2.93

^a TMS als interner Standard, Signale bei höherem Feld sind negativ bezeichnet. ^b Für die Dialkylmetallverbindungen diente stets CDCl₃, für die freie Säure NMAH D₂O als Lösungsmittel.

nung auch für vergleichbare Trimethylzinnhydroxamate [12] vorgeschlagen worden ist.

Die Protonenresonanzspektren des Dimethylgallium- und -indiumderivates zeigen jeweils drei Singlettsignale mit den Intensitätsverhältnissen 1/1/2. Die chemischen Verschiebungen δ der CH₃N, CH₃C- und (CH₃)₂M-Gruppierungen entsprechen den Erwartungen (Tabelle 2). Auch die Äthylprotonen des (C₂H₅)₂-GaNMAH lassen sich noch nach den Regeln für Spektren erster Ordnung auswerten, es zeigen sich aber bereits Aufspaltungen höherer Ordnung. Das auf Grund der geringen Löslichkeit qualitativ nicht einwandfreie Spektrum der Thalliumverbindung in CDCl₃ zeigt die erwartete ²⁰⁵TlCH-Kopplung mit einer Kopplungskonstanten von 382 Hz. In wässriger Lösung steigt der Wert dieser Konstanten auf 407 Hz an, was nach den bisherigen Erkenntnissen für ein hydratisiertes Dimethylthalliumkation spricht [13]. Weitere Aufspaltungen der Signale, welche evtl. auf verschiedene Strukturisomere zurückgeführt werden könnten (vergl. Lit. [3]), sind in keinem Falle zu beobachten. Bemerkenswert ist aber, dass die Resonanzsignale der CH₃N- und CH₃C-Protonen in der Reihe Gallium, Indium und Thallium, trotz der fraglos beträchtlichen Zunahme der ionischen Bindungsanteile, sehr lagekonstant auftreten. Die Ähnlichkeit der Hydroxamate kommt in ausgeprägter Weise auch in den Schwingungsspektren zum Ausdruck.

Als wichtige Schwingungen der freien Hydroxamsäure, ihrer Dialkylmetall-derivate und des aus Lithiummethyl und NMAH (allerdings nicht analysenrein) erhaltenen "Salzes" verdienen die -O-N-, -N-C- und O=C-Valenzschwingungen

(Fortsetzung s. S. 229)

TABELLE 3

IR-DATEN (in cm⁻¹)

Verbindung	ν (O=C)	ν (C-N)	ν (N-O)
(CH ₃) ₂ GaNMAH	1610	1460	754
(C ₂ H ₅) ₂ GaNMAH	1612	1460	759
(CH ₃) ₂ InNMAH	1609	1450	758
(CH ₃) ₂ TlNMAH	1600	1440	751
(CH ₃) ₄ SnNMAH [14]	1600	1430	750
NMAH	1618	1451	742
Li[NMAH]	1635	1420	760

TABELLE 4

IR- UND RAMANFREQUENZWERTE ^a

(CH ₃) ₂ GaNMAH (Lösung CCl ₄ /C ₆ H ₆)		(C ₂ H ₅) ₂ GaNMAH (flüssig)		NMAH (flüssig)		"Li(NMAH)" (fest)	Zuordnungen
IR (Int)	RE (Int)	IR (Int)	RE (Int)	IR (Int)	RE (Int)	IR (Int)	
1610 ast	1604 st-m, tp	1612 ast	1614 m, tp	1618 sst(br)	1616 m, tp	1635 sst(br)	$\nu(\text{O}=\overset{\text{C}}{\text{C}}=\text{N})$
1485 m	1486 s-m, tp	1482 st	1475 (Sch)	1496 m(br)	1501 m(br), tp	1485 m(br)	$\delta(\text{CH}_3-\text{N})$
1460 s-m	1455 st-m, p	1460 st-m	1456 st-m, p	1440 st-m(br)	1451 st, p	1420 st-m(br)	$\nu(\text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{N}-)$
	1435 s(Sch), dp	1440 s-m			1430 (Sch), dp		} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3-\text{Ga})$ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3-\text{C})$
1425 m(br)	1416 m, tp	1425 m	1420 m, tp	1400 st	1405 s, tp	1395 m(br)	
		1395 s					} $\delta(\text{CH}_2-\text{Ga})$ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3-\text{N})$
1378 s-m	1377 s, dp	1375 s-m	1376 s, dp	1370 (Sch), s	1370 s, dp	1365 (Sch)	
1237 s-m(br)	1234 ss, p	1238 s-m	1232 ss, p				} $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3-\text{C})$ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Ga})$
1204 m	1202 st, p	1203 ss	1200 sst, p	1204 st	1204 s, p	1206 st-m	
1175 st-m	1175 s, dp	1176 st-m	1170 (Sch)dp	1160 s-m	1158 s, dp	1175 st-m	} $\rho(\text{CH}_3-\text{N})$ $\nu(\text{N}-\text{CH}_3) ?$
1035 s(br)	1032 s, dp	1040 s-m	1086 s, dp	1036 s-m(br)	1030 s-m, dp	1042 s-m	
		1006 st-m	1004 s-m, dp				} $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{Ga})$ $\nu(\text{C}-\text{CH}_3), \nu(\text{C}-\text{C}-\text{Ga})$ $\rho(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$
972 st-m	965 s-m, p	972 st-m	966 s-m(br), p	960 st-m	959 m, p	980 st-m	
		945 s(Sch)					} $\nu(\text{O}-\text{N}=\text{N})$ $\rho(\text{CH}_3-\text{Ga})$ $\rho(\text{CH}_2-\text{Ga})$
758 st-m	762 st, p	760 st	759 st, p	742 st-m	746 sst, p	760 st-m	
[758]							} $\delta(\text{O}=\overset{\text{C}}{\text{C}}=\text{N})$ $\gamma(\text{O}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{N})$
740 (Sch)							
700 (Sch)	690 s(br)	660 m(Sch)	665 ss(br)				} $\nu(\text{Ga}-\text{O}-\text{N})$ $\nu_{\text{as}}(\text{GaC}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{GaC}_2)$
641 st-m	639 s-m, dp	641 st	641 s, dp	600 m	601 s-m, dp	630 st	
605 (Sch)	602 (Sch) dp	604 (Sch)	605 s (Sch), dp	590 m	590 s-m, dp	608 s	} $\delta(\text{CH}_3-\text{C}-\text{O})$ $\delta(\text{CH}_3-\text{N}-\text{C})$
580 s(Sch)	578 s-m, p	588 m	585 m, p				
596 st-m	590 m, dp	570 st-m	570 s-m, dp				} $\delta, \gamma(\text{O}-\text{N}-\text{CH}_3)$ $\nu(\text{Ga}-\text{O}-\text{C}), \delta_{\text{s}}(\text{GaC}_2)$ $\delta(\text{Ga}-\text{C}-\text{C})$ $\delta(\text{GaC}_2)$
544 m	542 sst, p	524 m	524 sst, p				
510 ss	514 s, dp	518 (Sch)	[524]	504 st	506 s, dp	510 st	
450 sss	440 s(br)	445 ss		445 ss(br)		445 m(br)	
					408 m, tp		
345 m	355 s, tp		355 s(br), tp	320 m(br)			
		318 m	310 s(Sch), p	310 (Sch)			
290 s-m(br)	300 m(br), p	295 s-m(br)	300 m, p				
240 m(br)	250 s(br)	260 s(br)	250 s-m, p				
190 s-m(br)							

^a sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, (br) = breit, (Sch) = Schulter, dp = depolarisiert, p = polarisiert, tp = teilweise polarisiert, Werte in [] sind an anderer Stelle aufgeführt.

TABELLE 5

ANALYTISCHE DATEN

Ausgangsverbindungen		Reaktionsprodukt	Ausbeute nach Reinigung (%)	Analyse gef. (ber.) (%)			
g (mmol)	g (mmol)			C	H	N	M
2.7(30.3)	3.6(31.4)	$(\text{CH}_3)_2\text{GaON}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	75	31.7 (31.97)	6.24 (6.44)	7.38 (7.45)	37.0 (37.11)
1.9(21.3)	3.8(24.2)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaON}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	80	38.5 (38.92)	7.28 (7.47)	6.41 (6.48)	32.2 (32.28)
2.5(28.1)	4.8(30.0)	$(\text{CH}_3)_2\text{InON}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	66	25.7 (25.78)	5.01 (5.19)	5.90 (6.01)	48.9 (49.28)
0.7(7.86)	2.0(8.02)	$(\text{CH}_3)_2\text{TlON}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	60	18.5 (18.62)	3.68 (3.75)	4.25 (4.34)	nicht bestimmt (63.37)

des Säurerests besonders erwähnt zu werden (Tabelle 3). Diese Vibrationen zeigen in den Spektren der untersuchten Verbindungen nur geringfügige Frequenzveränderungen, was auf eine besonders begünstigte und durch weitgehenden Resonanzausgleich in der O—C—N—O-Kette des NMAH-Rests erreichte Elektronenverteilung zurückgeführt werden darf.

Die auf Grund des ausgeprägten Bindungsausgleichs stark miteinander kopelnden Schwingungen sind nur in erster Näherung einzeln zu betrachten. Eine Variation des restlichen Molekülteils (in der freien Säure das Proton, in den Dialkylmetallderivaten z.B. die MR_2 -Gruppen) führt zwar zu einer Veränderung der Bindungsverhältnisse, sie äussert sich aber nur in minimalen Frequenzverschiebungen der aufgezählten Teilschwingungen. Die IR- und Ramanspektren der Dialkylmetallhydroxamate sind daher eindeutig nur an Hand der charakteristischen Valenzschwingungen der MR_2 -Gruppen [1,3,11] und mit Hilfe der Metall-Sauerstoff-Schwingungen zu unterscheiden. Letztere können allerdings nur bei den beiden Gallium-Verbindungen mit Sicherheit zugeordnet werden; bei den Indium- und Thalliumhomologen fallen sie mit zum Teil intensiven MC_2 -Valenz- und O—C—N—O-Deformationsschwingungen zusammen.

In Tabelle 4 sind die Frequenzwerte der Spektren der freien *N*-Methylhydroxamsäure, des Li-Salzes und der beiden Dialkylgalliumderivate unterhalb 1600 cm^{-1} enthalten. Im Falle der Säure ist, abgesehen von den Valenzschwingungen der verschiedenen Alkylgruppen, auf eine Aufzählung der H—O-Valenz- und Deformationsschwingungsfrequenzen verzichtet worden.

Experimentelles

Die Ausgangssäure NMAH [15] und die Metalltrialkyle [2,16] wurden nach erprobten Arbeitsvorschriften dargestellt. Ebenso kann für die Umsetzung der Komponenten auf ausführliche Literaturangaben [3,4] verwiesen werden. Die jeweils eingesetzten Mengen an NMAH und Metalltrialkyl kann neben den analytischen Daten der Reaktionsprodukte Tabelle 5 entnommen werden. Die Ausbeuten beziehen sich auf die stets im Unterschuss eingesetzte H-acide Komponente.

Die IR-Spektren wurden mit den Geräten Beckman IR-10 oder Perkin—Elmer, Model 457, in kapillarer Schicht zwischen CsBr oder CsJ-Scheiben aufgenommen [17]. Für die Ramanaufnahmen stand ein Coderg, PHO, Spektrophotometer zur Verfügung. Die Anregung erfolgte mit der blaugrünen (4880 Å) Linie eines Argon-Lasers. Ein Varian T60 Kernresonanzgerät fand für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren Verwendung.

Dank

Wir danken dem Institut für Anorganische Chemie für die grosszügige Bereitstellung von Geräten und Chemikalien. Unser Dank gilt auch Herrn Dr. R. Schwarz von der Firma Degussa in Hanau für die Überlassung von metallischem Gallium und Herrn Dr. A. Schmidt für viele fruchtbare Diskussionen. Nicht zuletzt schulden wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie Dank für die finanziellen Unterstützungen unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 257, s. dort. weitere Lit.
- 2 H.-U. Schwering, H. Olapinski, E. Jungk und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) 315.
- 3 H.-U. Schwering, J. Weidlein und P. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 17.
- 4 B. Schaible, W. Haubold und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 403 (1974) 289; B. Schaible und J. Weidlein, *ibidem*, 403 (1974) 301.
- 5 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 181; H.-D. Hausen und H.-J. Guder, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 243.
- 6 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 386 (1971) 129.
- 7 W.R. Kroll, I. Kuntz und E. Birnbaum, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 313; R.S. Tobias, M.J. Sprague und G.E. Glass, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1714; G.E. Glass und R.S. Tobias, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 481; C.W. Hobbs und R.S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1998.
- 8 H.-U. Schwering, Dissertation Universität Stuttgart, 1973.
- 9 S.J. Rettig, A. Storr und J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 58.
- 10 H.-U. Schwering, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 391 (1972) 97; H.-D. Hausen, K. Mertz und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 7.
- 11 H.-U. Schwering und J. Weidlein, unveröffentlichte Ergebnisse, 1975; s. auch A. Singh, V.D. Gupta, G. Srivastava und R.C. Mehrotra, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 145, Review.
- 12 P.G. Harrison, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) C5.
- 13 H. Kurosawa und R. Okawara, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 65.
- 14 B. Eberwein, Dissertation Universität Stuttgart, 1975.
- 15 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1952; Band 8/III, S. 688, s. dort weitere Lit., s. auch L. Bauer und O. Exner, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 419.
- 16 E. Todt und R. Dötzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 321 (1963) 120; H. Gilman und R.G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 517; *ibidem*, 72 (1950) 1760.
- 17 V. Krieg und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 44.