

DAS ACCEPTORVERHALTEN VON DIMETHYLCADMIUM GEGENÜBER OCN⁻ UND SCN⁻

N. RÖDER UND K. DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität, Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 7. Juni 1971)

SUMMARY

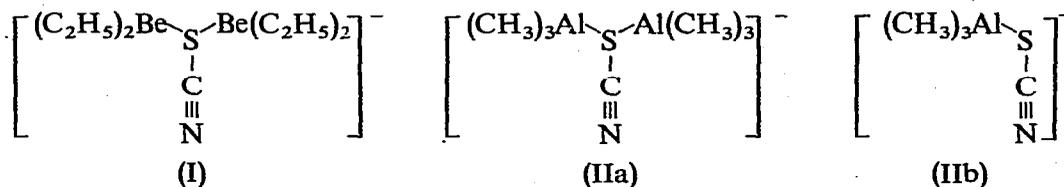
¹H NMR and vibrational spectra show the existence of donor/acceptor interactions between solvent and anion in solutions of NMe₄OCN and of NMe₄SCN in dimethylcadmium.

ZUSAMMENFASSUNG

In Lösungen von NMe₄OCN und von NMe₄SCN in Dimethylcadmium lassen sich ¹H-Kernresonanzspektroskopisch und schwingungsspektroskopisch Donor/Acceptor-Wechselwirkungen zwischen Anion und Lösungsmittel nachweisen.

I. EINLEITUNG

Die Metallalkyle von Beryllium¹, Aluminium² und Gallium² bilden mit Halogenid- und Pseudohalogenidionen definierte, stabile Komplexe in verschiedenen Molverhältnissen. So entstehen z.B. aus NMe₄SCN und Diäthylberyllium³, Trimethylaluminium bzw. Trimethylgallium² Komplexe vom Typ (I) bzw. (II):



Uns interessierte die Frage, ob auch Metallalkyle von Elementen mit besetzter *d*-Schale (Zn, Cd, Hg) Acceptoreigenschaften gegenüber Pseudohalogenidionen aufweisen. Diese Elemente können zusätzliche Bindungen nur über die energetisch verhältnismässig ungünstigen 4*p*-, 5*p*- bzw. 6*p*-Orbitale betätigen. Während Zinkdialkyle sowohl mit Hydridionen⁴ als auch mit Halogenid- bzw. Pseudohalogenidionen⁵ definierte Komplexe zu bilden vermögen, fehlen bislang entsprechende Angaben über Cadmiumalkyle. Im folgenden berichten wir daher über Reaktionen von Cd(CH₃)₂ mit dem Cyanat- und dem Thiocyanation.

II. ^1H -KERNRESONANZSPEKTREN

Kondensiert man reines Dimethylcadmium auf die feingepulverten, getrockneten Tetramethylammoniumsalze NMe_4OCN bzw. NMe_4SCN auf, so bilden sich bei Raumtemperatur farblose Lösungen. Auffällig ist das bemerkenswert gute Lösungsvermögen des Dimethylcadmiums diesen Salzen gegenüber. Im Vakuum lässt sich bei Raumtemperatur $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ vollständig wieder entfernen, wobei die Tetramethylammoniumsalze in unveränderter Form zurückbleiben. Beweise für das Vorliegen von Donor/Acceptor-Wechselwirkungen in Lösungen lassen sich jedoch ^1H -kernresonanzspektroskopisch erbringen.

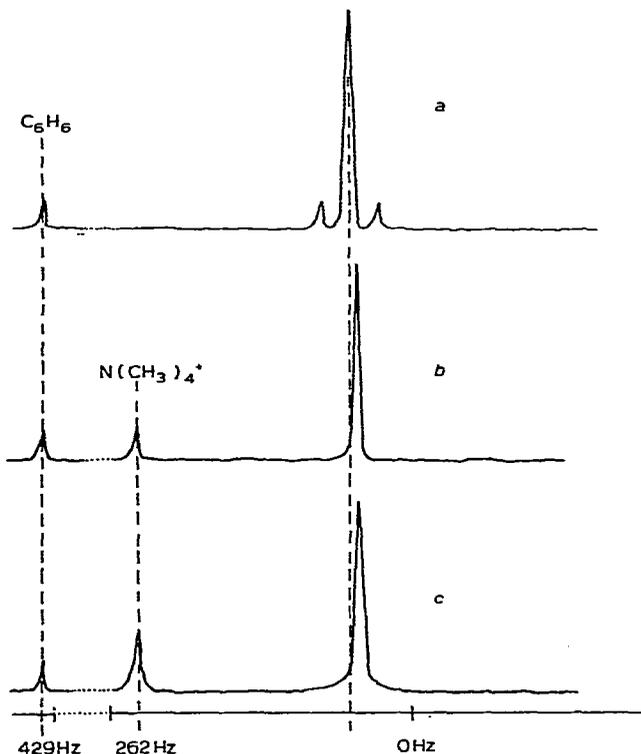
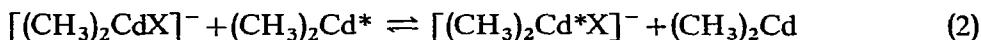


Fig. 1. ^1H -Kernresonanzspektren von (a) $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, (b) $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OCN}/\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ und (c) $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SCN}/\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$; Molverhältnisse jeweils 1/8. Benzol als innerer Standard.

Fig. 1. zeigt die 60 MHz- ^1H -Kernresonanzspektren von $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, sowie der Lösungen von NMe_4OCN und NMe_4SCN in $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$. Das Spektrum von $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ ist mit Literaturangaben⁶ identisch; die Satellitensignale $^{111}\text{Cd}-\text{CH}$ und $^{113}\text{Cd}-\text{CH}$ sind nicht aufgelöst; das zu erwartende Dublett wird nur bei 100 MHz-Spektren beobachtet⁷. Die Spektren der Lösungen weisen zwei Besonderheiten auf: 1. Die Satellitensignale sind nicht mehr zu beobachten. Wir führen diesen Effekt auf einen raschen Austausch der magnetisch aktiven Isotope ^{111}Cd und ^{113}Cd mit den übrigen Cd-Isotopen zurück (1). Er wird offenbar als Folge der Donator-Wirkung der Pseudohalogenidionen OCN^- und SCN^- ermöglicht, die ihrerseits die Cd-C-Bindungen des $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ lockern. Ähnliche Effekte werden beobachtet in Mischungen

von $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ mit Tetrahydrofuran, in denen die THF-Molekel zweifellos Donatoreigenschaften besitzt⁸, sowie in Cadmiumalkylen, in denen die Cd-C-Bindung an sich sehr locker ist, wie bei Diallylcadmium.

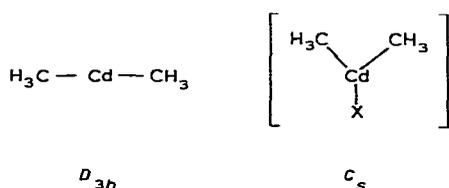
2. Von den Kernresonanzsignalen der Lösungen wird jeweils nur ein Signal beobachtet, was man auf ein weiteres Austauschgleichgewicht (2) zurückführen kann, an dem die gesamte $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ -Molekel teilnimmt ($\text{X} = \text{OCN}, \text{SCN}$):



Dies steht in Übereinstimmung mit der nur lockeren Adduktbildung, die nicht zur Isolierung eines Komplexes ausreicht. Die chemische Verschiebung nach höherem Feld entspricht einer stärkeren Abschirmung der CH_3 -Protonen als Folge der Negativierung des Cd-Atoms durch die Wechselwirkung mit den Pseudohalogenidionen. Die δ -Werte sind zwar nur gering; sie betragen für $\text{NMe}_4\text{OCN}/\text{Cd}(\text{CH}_3)_2 + 5$ Hz, für $\text{NMe}_4\text{SCN}/\text{Cd}(\text{CH}_3)_2 + 7$ Hz gegenüber $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, doch muss das Molverhältnis der Lösungen $[\text{NMe}_4\text{X}/\text{Cd}(\text{CH}_3)_2 \ 1/8]$ hierbei berücksichtigt werden, welches die angegebenen chemischen Verschiebungen nur als Mittelwerte von solvatisierter und nicht solvatisierter $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ -Molekel zu interpretieren gestattet. Die Frage nach der Anzahl der Solvatmolekeln muss vorläufig offen bleiben, doch halten wir nach Erfahrungen bei Alkylen des Aluminiums und Galliums² einen Wert von höchstens 2 Molekülen $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ pro Pseudohalogenidionen für realistisch.

III. IR-SPEKTREN

Mit Hilfe der IR-Spektren sollte es im Gegensatz zu den Kernresonanzspektren möglich sein, solvatisiertes und nicht solvatisiertes $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ gleichzeitig nebeneinander zu beobachten. Besondere spektroskopische Veränderungen können erwartet werden in der Region der Cd-C-Valenzschwingungen. Da $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ eine gestreckte Struktur besitzt⁹, die nach Koordination mit einem Liganden X ($\text{X} = \text{OCN}^-, \text{SCN}^-$) in eine gewinkelte Baugruppe niedrigerer Symmetrie (wahrscheinlich C_s) übergehen muss, werden beide CdC_2 -Valenzschwingungen IR-aktiv, während im



$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ nur die antisymmetrische CdC_2 -Valenzschwingung in Absorption beobachtet werden kann. Für die koordinierten Ionen OCN^- und SCN^- kann man mit der Aufhebung der Entartung der Deformationsschwingung rechnen, die bei Vorliegen der Symmetrie C_s zu einer ebenen (A') und einer nichtebenen Schwingung (A'') führt. In Fig. 2 ist der für das Problem wesentliche Bereich von $400\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ für die IR-Spektren von $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ sowie der Lösungen von NMe_4OCN und NMe_4SCN in $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ wiedergegeben. Das IR-Spektrum von $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ war bisher nur in der Gasphase bekannt¹⁰; es ergeben sich geringfügige Frequenzänderungen der

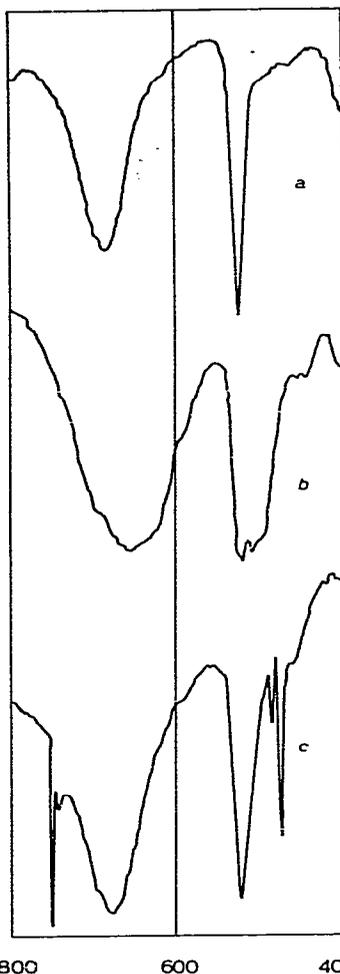


Fig. 2. IR-Spektren von (a) $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, (b) $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OCN}/\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ und (c) $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{SCN}/\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$; Molverhältnisse jeweils 1/8. Kapillare Schicht zwischen KBr-Scheiben.

$\rho(\text{CH}_3)$ -Schwingung (Gas: 705 , flüssig: 685 cm^{-1}) sowie der $\nu_{\text{as}}(\text{CdC}_2)$ (Gas: 538 , flüssig: 528 cm^{-1}).

(a). Lösung von NMe_4OCN in $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$

Bemerkenswertes Kennzeichen des IR-Spektrums dieser Lösung ist das Auftreten zweier neuer Absorptionen bei 509 und 499 cm^{-1} neben der unveränderten antisymmetrischen CdC_2 -Valenzschwingung des $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ bei 528 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich unzweifelhaft um asymmetrische (A'') und symmetrische (A') CdC_2 -Valenzschwingung des koordinierten Anteils des $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$. Sie liegen damit in dem von der Theorie zu fordernden Frequenzbereich zwischen asymmetrischer (528 cm^{-1}) und symmetrischer CdC_2 -Valenzschwingung (460 cm^{-1})⁹ des gestreckten Dimethylcadmiums. Die zu erwartende Aufhebung der Entartung der NCO-Deformationsschwingung des NCO^- -Ions (620 cm^{-1}) bei Koordination am Cadmium (s.o.) ist

wegen der Überlagerung mit der breiten $\rho(\text{CH}_3)$ -Schwingung nicht zu beobachten, sie führt nur zu einer weiteren Verbreiterung dieser Bande. Geringfügig sind demgegenüber diespektralen Veränderungen der inneren Schwingungen der NCO-Gruppe gegenüber dem NCO^- -Ion, was mit der nur lockeren Assoziation in Übereinstimmung ist. So wird $\nu_{\text{as}}(\text{NCO}^-)$ von 2144 nach 2148 cm^{-1} verändert; die durch Fermi-Resonanz ($2 \times 620 \text{ cm}^{-1}$) aufgespaltene $\nu_{\text{s}}(\text{NCO}^-)$ von 1278/1192 cm^{-1} nach 1285/1202 cm^{-1} .

(b). Lösung von NMe_4SCN in $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$

Die Aufhebung der Entartung der SCN-Deformationsschwingung ist hier mit den Banden bei 485 cm^{-1} (A') und 473 cm^{-1} (A'') deutlich zu beobachten, da dieser Frequenzbereich nicht durch andere Banden gestört wird. Gegenüber der Deformationsschwingung des SCN^- -Ions von 457 cm^{-1} (π) wird zugleich eine deutliche Frequenzverschiebung wirksam. Die Beobachtung einer sehr schwachen Bande bei 460 cm^{-1} [die auch in der Lösung von NMe_4OCN in $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ auftritt] ist auf die IR-aktive NC_4 -Deformationsschwingung des NMe_4^+ -Kations¹¹ zurückzuführen. Weniger deutlich machen sich Veränderungen im Bereich der Cd-C-Valenzschwingungen bemerkbar; hier finden wir nur eine Kontur am langwelligen Ende der Bande bei 528 cm^{-1} (s. Fig. 2). Eindeutig zuzuordnen ist die C-S-Valenzschwingung des Komplexes bei 749 cm^{-1} (SCN^- 740 cm^{-1}) sowie die CN-Valenzschwingung bei 2055 cm^{-1} (SCN^- 2059 cm^{-1}). Die Frequenzänderungen sind wieder—wie beim $\text{NMe}_4\text{OCN}/\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ -System—gering und stehen in Einklang mit einem nur lockeren Donator/Acceptor-Verhalten. Die Frequenzlagen von $\nu(\text{CS})$ und $\nu(\text{CN})$ deuten auf eine Koordination des S-Atoms hin.

IV. EXPERIMENTELLES

NMe_4OCN erhielten wir aus NMe_4Cl und KOCN mittels Ionenaustausches, Umkristallisieren aus Äthanol und Trocknen im Hochvakuum⁵. NMe_4SCN wurde durch Umsetzung von NMe_3 und MeSCN im Bombenrohr bei 20° erhalten¹²; Reinigung wie oben. Dimethylcadmium stellten wir durch Grignardierung von CdJ_2 in Äther her. Aus dem Reaktionsgemisch wurden sofort nach der Zugabe des CdJ_2 alle flüchtigen Anteile bei 10⁻¹ mm abgezogen. Dadurch erhöhte sich die Ausbeute an $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ beträchtlich. Reinigung durch fraktionierte Destillation mittels einer Kolonne¹³; Prüfung der Reinheit durch IR-Spektroskopie.

Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Gerätes Typ 457 unter Verwendung von KBr-Scheiben erhalten. Um Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zuverlässig auszuschliessen, bedienten wir uns der von Krieg und Weidlein beschriebenen Apparatur¹⁴.

LITERATUR

- 1 W. STROHMEIER, W. HAECKER UND G. POPP, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 405.
- 2 F. WELLER, I. L. WILSON UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) C1.
- 3 N. ATAM UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, (im Druck).
- 4 G. F. KUBAS UND D. F. SHRIVER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1949.
- 5 Unveröffentlichte Ergebnisse.

- 6 M. P. KLEIN UND J. S. WAUGH, *Phys. Rev.*, 116 (1959) 960.
- 7 H. D. VISSER, L. P. STODULSKY III UND J. P. OLIVER, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 563.
- 8 K. H. THIELE UND J. KÖHLER, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 365.
- 9 H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 128.
- 10 H. S. GUTOWSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3194.
- 11 G. L. BOTTGER UND A. L. GEDDES, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 1701.
- 12 H. LECHER UND F. HEYDWEILLER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 445 (1925) 77.
- 13 E. KRAUSE, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 50 (1917) 1813.
- 14 V. KRIEG UND J. WEIDLEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 44.

J. Organometal. Chem., 33 (1971) 281–286