

DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN, ^1H -KERNRESONANZSPEKTREN UND SCHWINGUNGSSPEKTREN DER TRIMEREN DICYCLOPROPYL-METALL-ÄTHYLENIMIDE, $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{M}(\text{NC}_2\text{H}_4)]_3$, VON ALUMINIUM UND GALLIUM

JOACHIM MÜLLER, K. MARGIOLIS und K. DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 6. Juni 1972)

SUMMARY

The IR, Raman and ^1H -NMR spectra of the title compounds (formed by the reaction of ethyleneimine and the tricyclopropylmetal) are reported. They suggest that the compounds form six-membered, non-planar metal–nitrogen rings, with which the dipole moments (2.0 D) are in agreement. The previously unknown vibrational spectra of dimeric tricyclopropylaluminium in the solid and liquid phases are also reported and used in the assignments.

ZUSAMMENFASSUNG

Die IR-, Raman und ^1H -Kernresonanzspektren der aus Äthylenimin und den Tricyclopropylmetallen ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$) zugänglichen Titelverbindungen werden mitgeteilt. Danach bilden diese Verbindungen nichtebene Metall–Stickstoff-Sechsringe, was im Einklang mit den Dipolmomenten (2.0 D) steht. Das bisher unbekannte Schwingungsspektrum des dimeren Tricyclopropylaluminium im festen und geschmolzenen Zustand wird mitgeteilt und als Zuordnungshilfe verwendet.

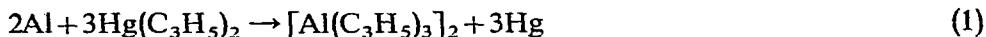
I. EINLEITUNG

Die Cyclopropylverbindungen verschiedener Metalle weisen interessante Strukturbesonderheiten auf, die zu einem wesentlichen Teil auf die Sperrigkeit des C_3H_5 -Ringes zurückzuführen sind. So bildet Tricyclopropylaluminium, abweichend von anderen Trialkylen des Aluminiums, einen nichtebenen Al_2C_2 -Vierring, bei dem die α -H-Atome der die Brücke bildenden C-Atome der C_3H_5 -Ringe in *cis*-Stellung zueinander angeordnet sind¹. Bei Dicyclopropylquecksilber führt das Bestreben der C_3H_5 -Ringe nach der geringsten Wechselwirkung zur *trans*-Stellung derselben², während das monomere Tricyclopropylgallium eine propellerartige Anordnung der C_3H_5 -Ringe mit einer dadurch erzwungenen niedrigen Molekülsymmetrie (C_1) bevorzugt³. Die Substitution eines C_3H_5 -Ringes durch den isoelektronischen NC_2H_4 -Ring bei den Tricyclopropylmetallen von Aluminium und Gallium liess weitere Informationen über strukturelle Eigenheiten erwarten. Die mit der Einführung des

Äthyleniminringes verbundene Donatorfunktion des N-Atoms sollte zugleich in ihrer Wirksamkeit und ihrem Ausmass bei der Bildung von definierten Assoziaten geprüft werden.

II. DARSTELLUNG VON $[(C_3H_5)_3Al]_2$

Tricyclopropylaluminium kann nach Ref. 4 durch Ligandenaustausch aus Trimethylaluminium und Dicyclopropylquecksilber erhalten werden. Wir bevorzugten die bequemer zu handhabende Umsetzung von Aluminium mit Dicyclopropylquecksilber, nach Gleichung (1), die ohne Verwendung eines Lösungsmittels



unter Einsatz überschüssigen Aluminiums praktisch quantitativ abläuft.

III. SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON $[(C_3H_5)_3Al]_2$

Während die Deutung des 1H -Kernresonanzspektrums von $[(C_3H_5)_3Al]_2$ in benzolischer Lösung eine *trans*-Anordnung der α -H-Atome der die Brücke bildenden C-Atome zulies⁴, führte die Kristallstrukturuntersuchung zu einem nichtebenen Al_2C_2 -Vierring mit gleichsinnig angeordneten Brücken-CH-Baugruppen (Raumgruppe $P2_1/c$)¹. Unbekannt blieb bisher das Schwingungsspektrum des $[(C_3H_5)_3Al]_2$, aus dessen Vergleich zwischen festem und geschmolzenem Zustand Kenntnisse über den Molekülzustand in der flüssigen Phase zu erwarten waren. Zudem erleichtert der im Raman-Spektrum nur im flüssigen Zustand messbare Polarisierungseffekt der Streulinien die Zuordnung. In Tabelle 1 ist das IR-Spektrum im festen Zustand sowie das Raman-Spektrum im festen und im geschmolzenen (60°) Zustand mit den vorgeschlagenen Zuordnungen zusammengestellt. Bei den Gerüstschwingungen folgt die Zuordnung der kristallographisch bestimmten Molekülsymmetrie C_2 , während bei den inneren Schwingungen der C_3H_5 -Ringe, insbesondere bei den CH-Schwingungen, in Übereinstimmung mit allen diesbezüglichen Erfahrungen keine Kopplung der einzelnen Ringe beobachtet wird, so dass bei diesen Schwingungen die Zuordnungsbezeichnung nach charakteristischen Gruppenschwingungen bevorzugt wird. Spektroskopische Hilfsmittel bei der Zuordnung waren insbesondere die Schwingungsspektren von Cyclopropan⁵, Cyclopropylbromid², Dicyclopropylquecksilber², Tricyclopropylgallium³ sowie von Trimethylaluminium⁶.

Kennzeichnend für die Raman-Spektren im festen und geschmolzenen Zustand ist die Ähnlichkeit in beiden Aggregatzuständen, was auf nur wenig voneinander abweichende Symmetrieverhältnisse schliessen lässt. Da im Raman-Spektrum der geschmolzenen Probe neben depolarisierten auch polarisierte Streulinien auftreten, dürfte die Punktgruppe C_2 nicht mehr vorliegen, sondern die etwas höher symmetrische Punktgruppe C_{2v} . Die beiden hierfür erforderlichen, senkrecht aufeinander stehenden Symmetrieebenen entstehen durch eine nur geringfügigen Drehung der 4 terminalen C_3H_5 -Ringe.

In Übereinstimmung mit den Molekülsymmetrien C_2 bzw. C_{2v} wird kein Alternativverhalten zwischen IR- und Raman-Effekt festgestellt, allerdings zeigt sich besonders bei den Gerüstschwingungen ein deutlich inverses Intensitätsverhältnis: Schwachen IR-Absorptionen stehen meist starke Raman-Streulinien gegenüber und

umgekehrt. Wahrscheinlich kommt hierin qualitativ die höhere Pseudosymmetrie des $[(C_3H_5)_3Al]_2$ zum Ausdruck, die dadurch zustandekommt, dass die β -C-Atome der die Brücke bildenden C_3H_5 -Ringe mit den Aluminiumatomen einer Ebene angehören¹.

TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON $[(C_3H_5)_3Al]_2^a$

Molekülsymmetrie C_2		Molekülsymmetrie C_{2v}	Depolarisationsgrad	Zuordnung
IR (cm^{-1}) (kristallisiert)	Raman (cm^{-1}) (kristallisiert)	Raman (cm^{-1}) (geschmolzen)		
3045 (3050) st	3040 (br) s 3008 s-m	3050 (br) s 3006 s-m	p dp	ν (C-H) terminal ν (C-H) Brücke
2978 st	2985 st	2991	p* } p }	ν_s, ν_{as} (CH_2) $2 \times \delta$ (CH_2)
2930 m	2938 m	2942 m		
2860 s				
	1458 s-m	1467 s	dp } dp }	δ (CH_2)
1430	1440 m-st	1446 m		
1258 (Sch) s	1260 m	1258 (br) s	p } dp }	ν (C_3) Brücke, ν (C_3) terminal
1252 m				
1192 s-m	1197 m	1200 st	dp } dp }	δ (CH_2)
1183 s	1184 st	1190 sst		
1135 s-m				
1100 sss				
1074 s			dp } p }	ω (CH_2)
1045 m	1050 s	1053 ss		
1025 m	1025 (br) s	1030 (br) ss		
1021 (Sch) s	1025 s			
973 ss				
889 st	891 m 867 (br) s	896 ss 864 ss	p } p } dp }	ν (C_3)
855 st		843 ss		
813 m	812 st	810 m	dp }	
790 s	782 m	787 s-m	dp	ρ (CH_2) ν (Al-C)
631 m-st				
611 (Sch) s	613 m 560 (A+B) m	610 (br) s 585 ss	dp p	(Aussenvalenz) $A_1 + B_2$
518 m	517 (B) ss	512 ss	p*	Ring-Valenz B_1
460 (br) m	450 (A) st	449 m-st	p*	Ring-Valenz A_1
398 (Sch) s	(B)	397 (br) s	p*	Ring-Valenz B_2
374 m				
340 ss				
322 (Sch) ss				
	292 m-st	296 m	p	A_2
	278 (Sch)	277 s-m	p*	Aussen-Def. A_1
	249 m	253 m	p	A_2
228 m-st		214 m	p*	Brücken-Def. A_1
		190 m	p	
	170 st	183 s	p	

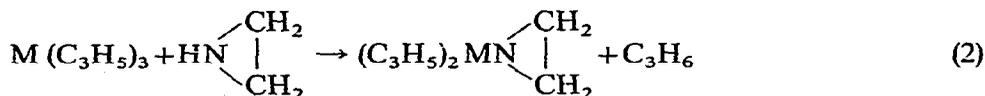
^ass, sehr schwach; s, schwach; m, mittel; st, stark; sst, sehr stark; br, breit; p*, polarisiert; p, teilweise polarisiert; dp, depolarisiert; Sch, Schulter.

Auffällig ist, dass die Brückenvalenzschwingungen des $[(C_3H_5)_3Al]_2$ mit 512, 449 und 397 cm^{-1} im Vergleich zu analogen Schwingungen des $[(CH_3)_3Al]_2$ (480, 453, $< 400\text{ cm}^{-1}$)⁶ trotz der grösseren schwingenden Masse der C_3H_5 -Ringe nahezu gleiche bzw. kurzwelligere Lagen einnehmen. Hierin drückt sich die besondere Stabilität des Al_2C_2 -Ringes aus, der seine Parallele in dem erst oberhalb 70° nennenswerten Austausch der terminalen und brückengebundenen C_3H_5 -Ringe findet⁴. Demgegenüber beobachten wir die Al-C-Valenzschwingungen der terminalen C_3H_5 -Ringe erwartungsgemäss langwelliger ($631, 610, 585, 560\text{ cm}^{-1}$) als im Trimethylaluminium ($696, 683, 592, 564\text{ cm}^{-1}$)⁶. Sie verhalten sich somit analog zu den Schwingungen der Paare $Hg(CH_3)_2$ ⁷/ $Hg(C_3H_5)_2$ ² und $Ga(CH_3)_3$ ⁸/ $Ga(C_3H_5)_3$ ³, in denen nur terminale Reste vorkommen.

Unter den CH-Valenzschwingungen verdient die sicher zuzuordnende Schwingung des α -CH-Atoms Aufmerksamkeit. Sie lässt sich für die terminalen C_3H_5 -Ringe bei 3045 cm^{-1} angegeben und nimmt damit eine zu den monomeren Cyclopropylmetallen $(C_3H_5)_3Ga$ (3061)³, $(C_3H_5)_3In$ (3050)³ und $(C_3H_5)_2Hg$ (3058)² commensurable Lage ein. Erwartungsgemäss deutlich langwelliger (3007) wird hingegen die (nur in Raman-Spektrum registrierte) α -CH-Valenzschwingung der Brücken-C-Atome aufgefunden, deren Beteiligung am Dreizentrenbrückenmechanismus eine Lockerung der C-H-Bindung zur Folge hat.

IV. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER DICYCLOPROPYL-METALL-ÄTHYLENIMIDE VON Al UND Ga

Die Verbindungen entstehen nach Gl. (2) beim Vereinigen der Komponenten in benzolischer Lösung bei 5° ($M=Al, Ga$):



Hinweise auf die Bildung von Addukten lassen sich dabei nicht erkennen, doch darf gleichwohl für den Primärschritt von (2) mit einer Donator-Acceptor-Wechselwirkung gerechnet werden. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels entstehen farblose Kristalle vom Schmp. 84° (Al) bzw. 75° (Ga). Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen (in Benzol) ergaben für beide Verbindungen Trimere. Die Präparate lösen sich leicht in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Pentan, Tetrachlorkohlenstoff. Gegen Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff sind sie unempfindlich, was zumindest für die Aluminiumverbindung überraschend ist.

Mit Ausnahme dieser kinetischen Stabilität folgen die Eigenschaften den entsprechenden Dimethylmetall-Äthylenimiden $[(CH_3)_2MNC_2H_4]_3$ des Aluminiums und Galliums⁹.

Figur 1 zeigt das 100 MHz Protonen-NMR-Spektrum des Dicyclopropylgalliumäthylenimids in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur. Sowohl bei der Aluminium- als auch bei der Galliumverbindung sind die chemischen Verschiebungen sehr wenig konzentrationsabhängig; eine geringe Menge internes TMS zeigt ein Signal bei 707 Hz, bezogen auf Benzol.

In den Spektren beider Verbindungen erkennt man in Richtung zunehmender

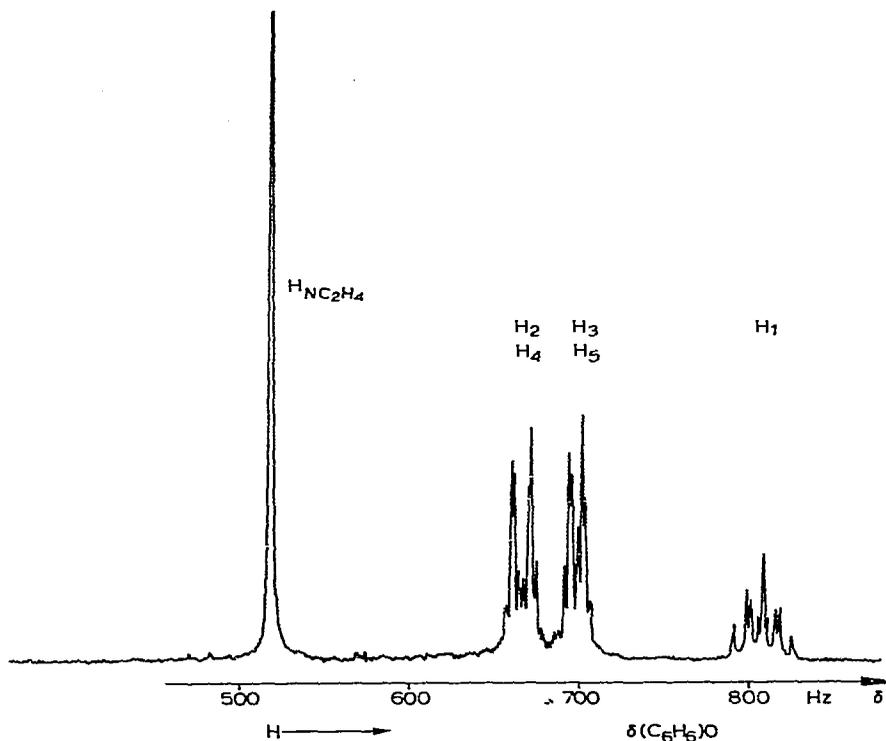


Fig. 1. ^1H -Kernresonanzspektrum von $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Ga}(\text{NC}_2\text{H}_4)]_3$.

Feldstärke ein Singulett und drei Multipletts, deren gemessene Intensitätsverhältnisse (z.B. 3.4/3.6/3.6/1.8) dem erwarteten Verhältnis (4 Äthylenimidprotonen/ 2×2 Cyclopropylprotonen ($\text{H}_2 + \text{H}_5$)/ 2×2 Cyclopropylprotonen ($\text{H}_2 + \text{H}_5$)/ 2×1 Cyclopropylproton H_1) entspricht.

Die Reihenfolge dieser Aufzählung stimmt mit zunehmender Elektronendichte am Proton überein. In Fig. 2 ist dies qualitativ durch die unterschiedliche Dicke der Bindungsstriche zum Ausdruck gebracht.

Bemerkenswert ist das Auftreten eines Singulett für die vier Äthylenimidprotonen. Dies steht jedoch in Einklang mit einer rasch invertierenden Twistform des Al_3N_3 -Sechsrings, die durch die Befunde des IR-Spektrums, durch das Dipol-

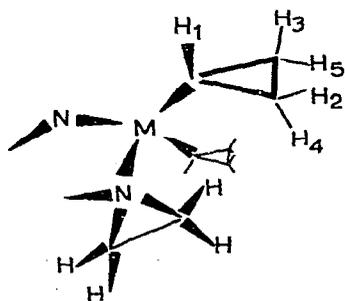


Fig. 2. Schematische Wiedergabe der Struktur von $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{M}(\text{NC}_2\text{H}_4)]_3$ und Bezeichnung der verschiedenen Protonen. Die Pfeile geben einen Einblick in die relativen Elektronendichten.

moment und durch den Vergleich mit der Röntgenstruktur des ebenfalls trimeren Dimethylaluminiumäthylenimids¹⁰ gesichert ist. Die Annahme einer Pseudorotation, d.h. einer zyklischen Vertauschung der einen zweizähligen Symmetrie-Achse, ist bei Raumtemperatur infolge der geringen Energiebarrieren sehr wahrscheinlich.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER ¹H-NMR-SPEKTREN VON [(C₃H₅)₂AlNC₂H₄]₃ UND [(C₃H₅)₂GaNC₂H₄]₃

M	δ (ppm) ($\delta(\text{Benzol})=0$)				J (Hz)									
	H _{NC₂H₄}	H ₁	H ₂ , H ₄	H ₃ , H ₅	J _{1,2}	J _{1,4}	J _{1,3}	J _{1,5}	J _{2,3}	J _{4,5}	J _{2,5}	J _{3,4}	J _{2,4}	J _{3,5}
Al	5.133	8.593	6.669	7.023	10.4	7.95			-2.9		4.1		8.1	7.4
Ga	5.215	8.089	6.673	6.998	10.15	7.4			-3.3		4.5		8.4	7.6

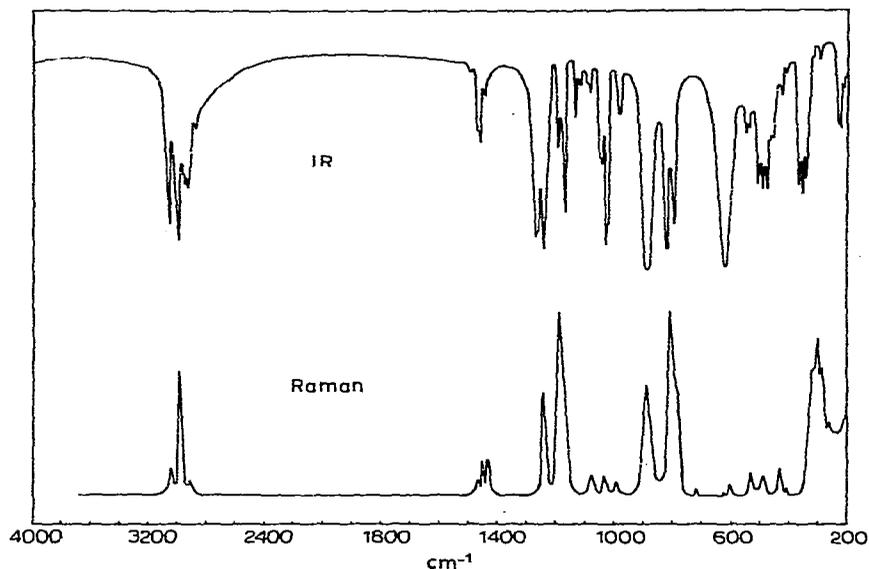
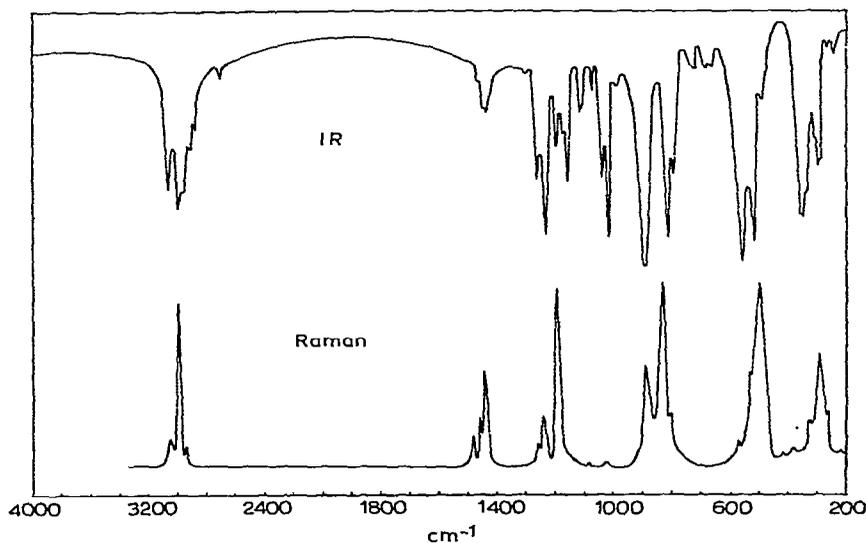
Tabelle 2 zeigt die gemessenen bzw. mit Hilfe eines Rechenprogramms (Frequent IV) auf ± 0.1 Hz ermittelten chemischen Verschiebungen mit Benzol als Standard und die Kopplungskonstanten.

Aus den chemischen Verschiebungen und den Kopplungskonstanten erhält man nach Scherr und Oliver¹¹ für die Al-Verbindung eine Elektronegativität von 1.44 ± 0.4 eV und für die Galliumverbindung 1.64 ± 0.5 eV. Trotz der Zunahme der Elektronegativität des ausgetauschten Substituenten verringert sich die Gruppenelektronegativität des Metallatoms ein wenig im Vergleich mit den entsprechenden Tricyclopropylverbindungen (1.5 bzw. 1.73 eV)¹¹. Dies ist nur durch die gleichzeitige Erhöhung der Summe der Bindungsordnungen am Metallatom auf 4×1 zu erklären. Im Vergleich dazu gehen beim Aluminiumtricyclopropyl vom Aluminium nur zwei Einfach- und zwei Einhalbfach (Drei-Zentren)-Bindungen aus; beim Galliumtricyclopropyl sind es nur drei Einfachbindungen. Die hierdurch bedingte Zunahme der Elektronendichte am Metallatom kompensiert die Abnahme derselben durch den induktiven Einfluss des Äthylenimidrestes.

V. SCHWINGUNGSSPEKTREN VON [(C₃H₅)₂Al(NC₂H₄)]₃ UND [(C₃H₅)₂Ga(NC₂H₄)]₃

In den Fig. 3 und 4 sind die IR- und Raman-Spektren wiedergegeben, Tabelle 3 enthält die genauen Frequenzwerte mit den Zuordnungsvorschlägen. Zuordnungshilfe war ausser den unter II. genannten Spektren auch das dort behandelte Schwingungsspektrum von [(C₃H₅)₃Al]₂. Für die Festlegung der Ringschwingungen dienten zum Vergleich die Schwingungsspektren der trimeren Dialkylmetallazide von Al¹² und Ga¹³.

Die Spektren weisen kein Alternativverhalten auf, so dass das Vorliegen planarer Ringe der Punktgruppe D_{3h} auszuschliessen ist. Dieser Schluss war bereits aus der Kenntnis der Dipolmomente zu ziehen, wenngleich nicht mit Sicherheit auszuschliessen ist, dass die niedrige Symmetrie auch durch Verdrillungseffekte der Cyclopropylringe hervorgerufen wird. Die kürzlich bestimmte Kristallstruktur¹⁰ der Methylverbindung [(CH₃)₂Al(NC₂H₄)]₃ führte jedoch zu einem gewellten Al₃N₃-

Fig. 3. IR- und Raman-Spektrum von $[(C_3H_5)_2Al(NC_2H_4)]_3$.Fig. 4. IR- und Raman-Spektrum von $[(C_3H_5)_2Ga(NC_2H_4)]_3$.

Ring mit der Molekülsymmetrie C_2 , die auch für die vorliegenden Fälle der Cyclopropylverbindungen zutreffen dürfte. Dafür spricht insbesondere die Zuordnung einzelner, charakteristischer Gruppenschwingungen, z.B. der M-C-Valenzschwingungen. Zu erwarten sind für C_2 6 Valenzschwingungen (3 in *A*, 3 in *B*), von denen für die Aluminiumverbindung 5 Banden bei 626, 605 (RE), 546 (IR), 537 und 530 cm^{-1} (RE) gefunden werden. Die dazu jeweils im IR- und Raman-Spektrum koinzidierenden Banden sind von geringer Intensität. Dieser Befund ist einerseits ein Zeichen für die starke Polarität im Molekül, andererseits wegen der zu beobachtenden

TABELLE 3

SCHWINGUNGSSPEKTREN UND ZUORDNUNGEN FÜR $[(C_3H_5)_2MNC_2H_4]_3$

<i>M = Al</i>		<i>M = Ga</i>		<i>Zuordnung</i>
<i>IR</i> (cm^{-1})	<i>Raman</i> (cm^{-1})	<i>IR</i> (cm^{-1})	<i>Raman</i> (cm^{-1})	
3045 st	3046 s, br	3041 st	3045 (br) s	ν (α -C-H) (C_3H_5)
2982 sst	2986 sst	2980 sst	2991 sst	ν (CH_2) (C_3H_5)
2948 (Sch)		2953 (Sch)	2957 ss	ν (CH_2) (NC_2H_4)
2938 s		2894 (Sch) s		ν (CH_2) (C_3H_5)
2922 s	2928 ss			ν (CH_2) (NC_2H_4)
2868 m		2860 m		$2 \times \delta$ (CH_2) (C_3H_5)
			1478 ss	
1476 s	1475 s	1458 (Sch)	1460 s	δ (CH_2) (C_3H_5)
1461 (Sch)				
1456 st	1457 m	1446 s	1440 m	δ (CH_2) (NC_2H_4)
1437 m	1438 m	1430 m		δ (CH_2) (C_3H_5)
1264 st		1262 m	1262 ss	Ring- ν (NC_2H_4)
1260 (Sch)				
1242 st	1245 st	1238 st	1245 m	Ring- ν (C_3H_5)
1186 m	1187 sst	1188 m	1193 sst	Ring- ν (C_3H_5)
		1174 (Sch)		
1167 st		1163 m		ω (CH_2)
1125 m		1115 m		ω (CH_2)
1108 s		1108 (Sch)		
1084 (Sch)	1086 s	1076 s	1080 ss	
1080 (Sch)				
1048 (Sch)		1046 m		
1042 m				
1028 st	1030 s	1028 st	1030 s	δ (CH_2)
1022 (Sch)				
983 m	988 ss	990 ss		
884 sst	887 st	885 sst	887 sst	$\delta + \nu_{Ring}$ (C_3H_5)
818 st	803 sst	812 st	826 sst	$\delta + \nu_{Ring}$ (C_3H_5)
			806 ss	
797 (Sch)				ρ (CH_2)
792 m	788 (Sch)	793 s		ρ (CH_2)
	725 ss	735 (Sch)		ρ (CH_2)
		720 s		
		681 s		
		667 s		
626 sst	625 ss	565 sst	575 ss	} $\nu_{as,s}(MC_2)$
	605 ss			
546 s		522 st	525 (Sch)	
537 ss	537 m	489 m	500 sst	
	530 ss			
502 s-m			412 ss	
			380 ss	
		345 (Sch)		} $\nu_{Ring}(M_3N_3)$
487 s-m	487 m	336 st		
475 s-m		325 (Sch)	330 s	
464 (Sch)				

(wird fortgesetzt)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

M = Al		M = Ga		Zuordnung
IR(cm ⁻¹)	Raman(cm ⁻¹)	IR(cm ⁻¹)	Raman(cm ⁻¹)	
455 (Sch)				Gerüst-Deformationen
426 s	431 m			
406 ss	411 s			
366 s				
354 m				
341 s				Gerüst-Deformationen
313 (Sch)	313 (Sch)	305 (Sch)		
294 s	300 sst	291 m-st	290 st	
	288 s	277 s		
	270 s	266 (Sch)	265 ss	
232 (Sch)		245 ss		
227 m		232 s		
213 ss				

Aufspaltung in Gleich- und Gegentaktschwingungen auch ein Zeichen für die starke Wechselwirkung nicht direkt benachbarter AlC₂-Gruppen. Bei der Galliumverbindung, bei der bei gleichzeitig geringerer Polarität der Metall-C-Bindung die Bindungslängen zunehmen, werden im Einklang mit dieser Erwartung nur 3 Ga-C-Valenzschwingungen bei 565, 522 und 500 cm⁻¹ gefunden. Sie weisen zudem das erwartete Intensitätsverhalten auf: Den beiden starken IR-Absorptionen bei 565 und 522 cm⁻¹ stehen nur schwache Raman-Streulinien gegenüber, so dass sie unschwer den beiden Gegentaktschwingungen zuzuordnen sind, während der sehr starken Raman-Bande bei 500 cm⁻¹ nur eine mittelstarke IR-Absorption entspricht und sie somit von der symmetrischen Gleichtaktschwingung herrührt.

Aufschlussreich ist auch die Lage der M-C-Valenzschwingungen. Die mit den Aussenvalenzen des [(C₃H₅)₃Al]₂ vergleichbaren Al-C-Valenzschwingungen des [(C₃H₅)₂Al(NC₂H₄)₃] weisen im Durchschnitt eine merklich langwelligere Verschiebung auf. Sie dürfte einer Verlängerung des Al-C-Bindungsabstandes entsprechen und in derselben Größenordnung liegen wie bei den Methylverbindungen, bei denen die betreffenden Al-C-Abstände 1.96 Å [(CH₃)₃Al]₂^{14,15} bzw. 2.00 Å [(CH₃)₂Al(NC₂H₄)₃]¹⁰ betragen.

Bezüglich der Ringvalenzschwingungen ist der Vergleich mit den ebene M₃N₃-Sechsringe bildenden Dialkylmetallaziden interessant, bei denen als Folge bindungsverstärkender π-Anteile an der M-N-Bindung Ringvalenzschwingungen von 580 cm⁻¹ bei [(CH₃)₂AlN₃]₃, 557 cm⁻¹ bei [(C₂H₅)₂AlN₃]₃ und 520 cm⁻¹ bei [(C₂H₅)₂-GaN₃]₃ beobachtet werden^{12,13}. Demgegenüber findet man die entsprechenden Ringschwingungen bei den Verbindungen [(C₃H₅)₂M(NC₂H₄)₃] im Bereich von etwa 480 cm⁻¹ (Al) bzw. 340 cm⁻¹ (Ga). Hierin äussert sich deutlich das Ausbleiben von π-Bindungsanteilen der M-N-Bindungen der Ringe, die im vorliegenden Fall wegen der sp³-Hybridisierung des Stickstoffes nicht möglich ist.

VI. EXPERIMENTELLES

(1) [(C₃H₅)₃Al]₂

Sämtliche Experimente wurden unter Reinststickstoff ausgeführt. In einem

TABELLE 4

ANALYSENERGEBNISSE

Verbindung	Analyseergebnisse, gef. (ber.) (%)				Mol. Gew. gef. (ber.)
	Al/Ga	C	H	N	
$[(C_3H_5)_2Al(NC_2H_4)]_3$	17.5 (17.72)	63.2 (63.50)	9.1 (9.31)	9.0 (9.26)	454 (453)
$[(C_3H_5)_2Ga(NC_2H_4)]_3$	36.3 (35.93)	49.5 (49.45)	6.9 (7.25)	6.7 (7.12)	552 (581.7)

50 ml-Kölbchen werden 3 g (0.11 Mol) Aluminium-Späne mit 15 g (0.05 Mol) frisch destilliertem Dicyclopropylquecksilber 72 Std. unter Rühren auf 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das erstarrte Reaktionsprodukt in Benzol gelöst und vom Rückstand abgefrittet. Die Lösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und mit Hilfe einer Kurzweg-Destillation gereinigt. Ausbeute 3.6 g (68% der Theorie).

(2) $[(C_3H_5)_2M(NC_2H_4)]_3$

3 g Tricyclopropylaluminium bzw. 3.5 g Tricyclopropylgallium³ werden in 50 ml Benzol gelöst und tropfenweise mit der äquivalenten Menge einer benzolischen Lösung von Äthylenimin versetzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand zweimal aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute 80–85% der Theorie.

(3) Spektren

Die ¹H-Kernresonanzspektren wurden mit Hilfe des HA-100-Gerätes der Firma Varian ausgeführt. Für die IR-Spektren stand ein Gerät der Firma Perkin-Elmer, Typ 225, zur Verfügung. Die Proben wurden in Nujol bzw. Hofstaflon verrieben und zwischen CsJ-Scheiben vermessen. Tricyclopropylaluminium wurden zwischen CsJ-Scheiben geschmolzen und im erstarrten Zustand registriert. Die Raman-Spektren wurden mittels des PH 1-Gerätes der Firma Coderg erhalten; als Erregerlinie diente die 6328-Å-Linie eines He/Ne-Lasers (Spectra Physics).

DANK

Herrn Dr. F. Bär danken wir für die Überlassung des Rechenprogramms Frequent IV; Herrn Dr. R. Schmitt danken wir für die Aufnahme der Raman-Spektren. Der Stiftung Volkswagenwerk sind wir für die Überlassung eines Raman-Gerätes zu Dank verpflichtet. Der Fonds der Deutschen Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeit mit Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 J. W. Moore, D. A. Sanders, P. A. Scherr, M. D. Glick und J. P. Oliver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1035.
 - 2 A.-F. Shihada und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 45.
- J. Organometal. Chem.*, 46 (1972)

- 3 K. Margiolis und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 147.
 - 4 D. A. Sanders und J. P. Oliver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5910.
 - 5 G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1951, p. 352.
 - 6 E.G. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 64 (1960) 616.
 - 7 H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 128.
 - 8 J. R. Hall, L. A. Woodward und E. A. V. Ebsworth, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1249.
 - 9 A. Storr und B. S. Thomas, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 3850.
 - 10 L. A. Atwood und G. D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 285.
 - 11 P. A. Scherr und J. P. Oliver, *J. Mol. Spectrosc.*, 31 (1969) 109.
 - 12 J. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 348 (1966) 261.
 - 13 J. Müller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 37.
 - 14 R. G. Vranka und E. L. Amma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3121.
 - 15 S. K. Byram, J. K. Fawcett, S. C. Nyburg und R. J. O'Brien, *Chem. Commun.*, (1970) 16.
- J. Organometal. Chem.*, 46 (1972)