

BIS(DIMETHYLMETALL)-*N,N',N'',N'''*-TETRAMETHYLOXAMIDINE DES ALUMINIUMS, GALLIUMS UND INDIUMS; SYNTHESE, SPEKTREN UND RÖNTGENSTRUKTUREN

F. GERSTNER, W. SCHWARZ, H.-D. HAUSEN und J. WEIDLEIN *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart-80,
 Pfaffenwaldring 55 (Deutschland)*

(Eingegangen den 23. Februar 1979)

Summary

N,N',N'',N'''-Tetramethyloxamidine, $(\text{HNMe})_2\text{C}_2(=\text{NMe})_2$, reacts with the trimethyl derivatives of Al, Ga and In, respectively, in a 1/2 molar ratio. Monomeric bis(dimethylmetal)oxamidines, $[\text{Me}_2\text{M}]_2\text{C}_2(\text{NMe})_4$ with $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$, and methane are formed. According to the vibrational spectra (IR and Raman) and the X-ray structure determinations of all three compounds these molecules consist of two fused five-membered rings, with an essentially planar structure. The results in the homologous series $[\text{Me}_2\text{M}]_2\text{C}_2\text{O}_{4-x}(\text{NMe})_x$ ($x = 0, 2$ and 4 and $\text{M} = \text{Ga}$) are compared.

Zusammenfassung

N,N',N'',N'''-Tetramethyloxamidin, $(\text{HNMe})_2\text{C}_2(=\text{NMe})_2$, reagiert mit den Trimethyl-Derivaten des Al, Ga und In im Verhältnis 1/2. Dabei entstehen monomere Bis(dimethylmetall)oxamidine, $[\text{Me}_2\text{M}]_2\text{C}_2(\text{NMe})_4$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$, neben Methan. Nach Aussage der Schwingungsspektren (IR- und Raman) sowie der Röntgenstrukturanalysen weisen alle drei Verbindungen weitgehend planare Doppelfünfringstrukturen auf. Die Ergebnisse der homologen Reihe $[\text{Me}_2\text{M}]_2\text{C}_2\text{O}_{4-x}(\text{NMe})_x$ ($x = 0, 2$ und 4 und $\text{M} = \text{Ga}$) werden verglichen.

1. Einleitung

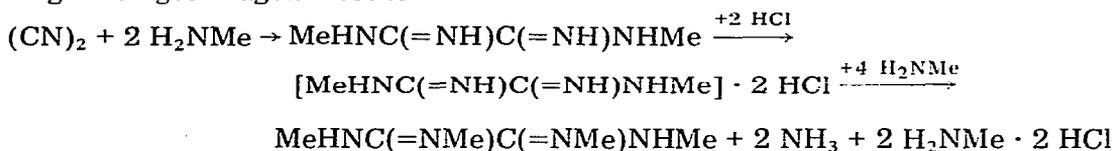
Die Trialkylderivate des Aluminiums, Galliums und Indiums bilden bei der Umsetzung mit Oxalsäure, HOCCOOH , und ihren *N*-Alkylderivaten, RNHOC-COHNr , monomere 2/1 Umsetzungsprodukte mit Doppelfünfringstrukturen [1,2]. Während die Bis(dialkylmetall)oxalate — zwängsläufig — einheitlich sind, konnte bei den Bis(dialkylmetall)oxamiden die Existenz zweier Isomerer NMR-spektroskopisch wie auch röntgenographisch bewiesen werden [3,4].

Für systematische Vergleiche dieser Bis(dialkylmetall)oxalsäurederivate der allgemeinen Zusammensetzung $[R_2M^{III}]_2O_{4-x}C_2(NR')_x$ (mit $x = 0$ und 2 sowie $M^{III} = Al, Ga, In$) fehlen noch die Endglieder der Reihen mit $x = 4$. Wie berichten im folgenden über die Synthese der mit N, N', N'', N''' -Tetramethyloxamidin (nachfolgend als TMOxA abgekürzt) zugängliche Bis(dimethylmetall)oxamidin-komplexe des Aluminiums, Galliums und Indiums, sowie über die spektroskopische und röntgenographische Untersuchung der Verbindungen.

2. Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzung der Trialkyle des Al, Ga und In mit TMOxA kann ohne Schwierigkeiten analog der Synthese der entsprechenden Bis(dialkylmetall)- N, N' -dimethyloxamide vorgenommen werden [2]. Auch hier bietet sich für die Reinigung der resultierenden Oxamidinderivate die Vakuumsublimation an; für die Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle erhielten wir durch Umkristallisation frisch sublimierter Proben aus Toluol.

Grössere Probleme bereitete die Darstellung des TMOxA selbst, da die in der Literatur [5] geschilderten Verfahren entweder nur minimale Ausbeuten ergaben oder nicht reproduziert werden konnten. Folgender zweistufiger Syntheseweg ist eingeschlagen worden:



Der erste Schritt wird zweckmässigerweise nicht in Wasser (oder einem anderen Lösungsmittel) durchgeführt, sondern man leitet besser in überschüssiges Methylamin bei etwa $-20^\circ C$ Dicyan ein. Der Rückstand dieser Teilreaktion (N, N' -Dimethyloxamidin) wird zur Reinigung sublimiert (etwa $100^\circ C$, 0.1 bar), und darauf mit etherischer Salzsäure in das Hydrochlorid umgewandelt.

Der zweite Schritt ist im Autoklaven bei etwa 3 bar Methylamindruck auszuführen. Wichtig ist hierbei, dass nach beendetem Umsatz (etwa 24 Stunden) die Mischung auf $-20^\circ C$ abgekühlt und die hauptsächlich aus $MeNH_2$ bestehende flüssige Phase rasch abdekantiert wird. Unterlässt man diese einfache Operation — und dampft z.B. das unverbrauchte Methylamin nur ab, so erhält man auf Grund einer Rückreaktion nur das Hydrochlorid des TMOxA. Der verbleibende Feststoff wird nun in einer Soxhletapparatur mit Ether extrahiert; das TMOxA fällt nach Entfernen des Ethers und nach Umkristallisation aus absolutem Ethanol in hoher analytischer Reinheit an. Der Etherextraktionsrückstand kann im Autoklaven erneut mit Methylamin behandelt und in der geschilderten Weise aufgearbeitet werden. Die Gesamtausbeute an TMOxA war so nach viermaliger Wiederholung der Prozedur auf knapp 60% gesteigert worden.

Die Bis(dimethylmetall)oxamidine, deren wichtigste physikalische Daten, zusammen mit denen des TMOxA, in Tab. 1 zusammengefasst sind, lösen sich gut in gebräuchlichen, unpolaren organischen Lösungsmitteln. Gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff zeigt vor allem das Al- und In-Derivat eine hohe Empfindlichkeit, während das Ga-homologe bemerkenswert stabil ist.

TABELLE I

(a) PHYSIKALISCHE DATEN

Verbindung	Fp. (°C)	Subl. (°C/etwa 0.1 bar)
$H_2C_2(NMe)_4$ (TMO _x A)	243–245	—
I $[Me_2Al]_2C_2(NMe)_4$	152–154	80
II $[Me_2Ga]_2C_2(NMe)_4$	123–125	60
III $[Me_2In]_2C_2(NMe)_4$	108–111	60

(b) AUSZUG AUS DEM MASSENSPEKTRUM VON II

Massenzahl m/e	$I/Basis^a$ (%)	Fragment
323–325–327	80.6–100.0–36.7	$[M - CH_3]^+$
309–311–313	30.2	$[M - (NCH_3)]^+$
154–155–156	27.9	$[M - 2 CH_3]^{++}$
≅308–310–312		
147–148–149	7.6	$[M - N(CH_3)_2]^{++}$
≅294–296–298		
293–295–297	7.1	$[M - 3 CH_3]^+$
139–141	3.0–2.56	$[Me_2GaN_2C]^+$
99–101	7.4–4.6	$[GaMe_2]^+$

^a Als Basispeak des Spektrums ist das Signal $m/e = 325$ eingesetzt worden, der Molekülpeak (M) ist nicht zu beobachten. Das Spektrum wurde mit einem Varian MAT 711-Gerät registriert; die Ionisierungsenergie betrug 70 eV.

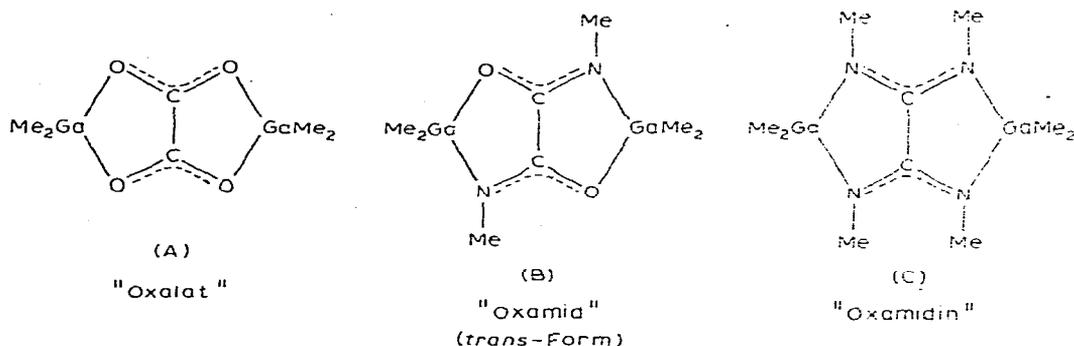
Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen [6] in Benzol weisen alle drei Verbindungen als monomer aus, was z.Tl. auch durch massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt werden konnte.

3. Spektren und Struktur

Die Protonenresonanzspektren der Tetramethyloxamidine I–III sind sehr einfach; strukturbedingte Aufspaltungen wie bei den Dimethyloxamidhomo-
logen [2] sind nicht festzustellen. Die Metall- bzw. *N*-Methylgruppen ergeben stets nur Singulettsignale der Intensitäten 1/1; die Werte der Chemischen Verschiebungen sind im Experimentellen Teil angegeben.

Für die Strukturen der zweikernigen Derivate des TMO_xA kommt nach den Erkenntnissen unserer Untersuchungen an entsprechenden Komplexen des Oxalsäure sowie des *N,N'*-Dimethyloxamids ebenfalls nur eine Doppelfünfring-anordnung in Betracht. Damit ergeben sich spektroskopische, wie auch röntgenographische Vergleichsmöglichkeiten einer Reihe eng verwandter metallorganischer Doppelfünfringmoleküle. Für diese vergleichende Betrachtung sollen als Vertreter der Reihe $[Me_2M]_2C_2O_{4-x}(NMe)_x$ mit $x = 0, 2$ und 4 die Bis(dimethylgallium)derivate herausgegriffen werden, da hierfür das umfangreichste

Datenmaterial gesammelt werden konnte:



Während die physikalischen Daten (Festpunkte, Sublimationspunkte, Löslichkeiten) keinen kontinuierlichen Gang erkennen lassen, lässt sich die Änderung der Chemischen Verschiebungen der Galliummethylprotonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der CDCl_3 -Lösungen durchaus als Folge zunehmend kovalenten Bindungscharakters interpretieren:

Verbindung	A	B	C	
$\delta(^1\text{H}) (\text{Ga}-\text{CH}_3)$	0.02	-0.32	-0.50	ppm

Sehr deutlich sind systematische Veränderungen in den Schwingungsspektren der drei Homologen zu erkennen, wobei natürlich nur der Vergleich äquivalenter Vibrationen, nicht aber die zwangsläufige Zunahme der Gesamtzahl der Schwingungen relevant ist.

Alle drei Moleküle sind nach Aussage der IR- und Ramanspektren zentrosymmetrisch aufgebaut (im Falle des Oxamids B gilt dies nur für die *trans*-Form [2]), etwaige Verdrillungen der Molekülhälften längs der zentralen C—C-Bindung sind auf spektroskopischem Wege nicht zweifelsfrei zu beweisen aber auch nicht zu widerlegen. Dass derartige, leichte Symmetriestörungen tatsächlich existieren, konnte nur den Röntgenstrukturanalysen entnommen werden. Für die Interpretation der Spektren kann in guter Näherung von Struk-

TABELLE 2

VERGLEICH ÄQUIVALENTER GERÜSTSCHWINGUNGEN (in cm^{-1}) VON A, B UND C

	"Oxalat" (A) X = O, Y = O	"Oxamid" (B) X = O, Y = N	"Oxamidin" (C) X = N, Y = N
$\nu_{\text{as}}(\text{XCY-Gleicht.})$	1700	1652	1626
$\nu_{\text{as}}(\text{XCY-Gegent.})$	1670	1645	1604
$\nu_{\text{s}}(\text{XCY-Gleicht.})$	1488	1440	1397
$\nu_{\text{s}}(\text{XCY-Gegent.})$	1349	1338	1349
$\nu(\text{C}-\text{C})$	930	927 (+ $\delta(\text{OCN})$)	908 (+ $\delta(\text{CN}_2)$)
$\delta(\text{XCY})$	812	836	848
	540	570	600
$\nu_{\text{as}}(\text{GaC}_2)$	623	594	569
$\nu_{\text{s}}(\text{GaC}_2)$	559	549	538

TABELLE 3

WICHTIGE IR- UND RAMANFREQUENZEN DER OXAMIDINE I, II UND III^a

Al-Derivat I				Ga-Derivat II				In-Derivat III				Zuordnung	
IR (Int) fest	Raman (Int) fest	(Int) Lös.	(Int) Lös.	IR (Int) fest	(Int) Lös.	Raman (Int) fest	(Int) Lös.	IR (Int) fest	(Int) Lös.	Raman (Int) fest	(Int) Lös.		
—	1628	10	3, dp	—	—	1625	6	5, dp	—	1592	4	Lösm.	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2\text{-Gl.})$
1611sst(br)	—	—	—	1604sst	ssst(br)	—	—	1557sst(br)	—	—	—	—	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2\text{-Geg.})$
1467s-m	1475	3	3, dp	1469s-m(br)	Lösm.	1473	2(br)	2(br), dp	1465s	1474	2	2(br), dp	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1456ss	1452	2	2, dp	—	—	1442	(Sch)	1(br), dp	—	1453	2	1, dp	
1429s	1434	14	10, tp	1427 ss	s(br)	1434	12	10, tp	1418ss	1428	3	4, dp	
—	—	—	—	—	—	1429	—	—	—	—	—	—	
1397 ₁ st	1398	100	100, p	1400st	st	1400	100	100, p	1389st	1383	80	80(br), p	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2\text{-Gl.})$
1380 ₁ st	1384	—	0, p	1380ss	s	1368	2	—	—	1389	(Sch)	(Sch), dp	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3\text{-N})$
1348st	—	—	—	1349st	st-m	—	—	—	1334st	1340	0	—	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2\text{-Gl.})$
1189st	1186	50	(Sch) p	1191st	st-m	1196	60	28, p	1150s-m	1156	(Sch)	40, p	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3\text{-M}$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1138s-m	1148	45	—	
1157m	1154	6	(Sch) dp	1147m	s-m	1151	3	2, dp	(1150)	(1156)	—	—	$\rho \text{CH}_3\text{-N}$
—	1085	Sch	18, p	—	—	1075	23	14, p	—	1057	5	5, p	$\nu_{\text{s}}(\text{N-CH}_3\text{-Gl.})$
1055st-m	—	—	—	1050st-m	m	—	—	1044st	—	—	—	—	$\nu_{\text{s}}(\text{N-CH}_3\text{-Geg.})$
932st-m	—	—	—	922st	st-m	—	—	921st	—	—	—	—	
—	923	38	25, p	—	—	908	22	10, p	—	908	4	2, p	$\nu(\text{C-C}) +$
863m	—	—	—	848m	s-m	—	—	836m	—	—	—	—	$\delta(\text{CN}_2 (\text{Geg.}) +)$
—	791	3	1, dp	—	—	788	1	1, dp	—	794	3	—	
665sst(br)	671	20	20, dp	566st	st-m	570	45	12, dp	503st	511	40	18, dp	$\delta(\text{CN}_2 (\text{Gl.}))$
—	583	70	40, p	530st	st-m	539	75	90, p	(473) (br)	487	100	100, p	$\nu_{\text{as}}(\text{MC}_2)$
514s-m	—	—	—	502st-m	m(br)	—	—	473st	—	—	—	—	$\nu_{\text{s}}(\text{MN}_2)$

^a Alle Angaben in cm^{-1} ; sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit; bei den Raman-Intensitätsangaben handelt es sich um relative, nicht korrigierte Werte.

turen der Symmetrie D_{2h} bzw. C_{2h} ausgegangen werden.

Zu den wichtigsten Gerüstschwingungen zählen vor allem die asymmetrischen und symmetrischen CO_2 -, OCN - bzw. CN_2 -Vibrationen, die auf Grund ihrer ausgeprägten Kopplung über die zentrale C—C-Bindung hinweg eine deutliche IR/Ramanalternanz zeigen. Innerhalb der Reihe A—B—C beträgt der stufenweise Frequenzabfall dieser sich entsprechenden Bewegungen zwischen 20–40 Wellenzahlen (Mittelwerte der Gleich- und Gegentaktbewegungen); eine Beobachtung, die etwa zu gleichen Anteilen veränderten Massen-, wie auch veränderten Elektronegativitätsverhältnissen zugeschrieben werden kann. Die (geringfügige) Abnahme der C—C-Valenz deutet eine (geringfügige) Lockerung dieser Bindung an, während die deutliche Abnahme der asymmetrischen und symmetrischen GaC_2 -Streckschwingungen auf eine deutliche Verkleinerung des C—Ga—C-Valenzwinkels hinweist [7], was wiederum mit einer Zunahme des kovalenten Ga—Ligand-Bindungscharakters parallel verläuft. Die Zunahme der CO_2 -, OCN - bzw. CN_2 -Deformationsschwingungsfrequenzen steht mit dieser Annahme sukzessive wachsender Ga—Ligand-Bindungsstärke in guter Übereinstimmung.

Die Streckschwingungen der Ga—Ligand-Bindungen sollten demnach die markantesten Änderungen innerhalb der Reihe A—B—C zeigen. Da aber im Bereich dieser wichtigen Vibrationen Überlagerungen (durch N-Me-Deformationen) und/oder zufällige Entartungen auftreten, und somit keine exakten Frequenzbestimmungen vorzunehmen sind, muss von einer vergleichenden Betrachtung in diesem Bereich Abstand genommen werden.

In Tabelle 2 sind die aussagekräftigen Gerüstschwingungen der Bis(dimethylgallium)derivate A, B und C zusammengefasst; Tabelle 3 enthält die wichtigsten Frequenzwerte der Schwingungsspektren der Oxamidine I, II und III.

4. Kristallstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturuntersuchungen der Bis(dimethylmetall)oxamidine I—III beweisen die der Diskussion der Schwingungsspektren zugrunde gelegte Strukturannahme von zweikernigen Doppelfünfringmolekülen. Die Kristalldaten der drei Verbindungen sind zusammengestellt in Tabelle 4.

TABELLE 4
KRISTALLDATEN

	I	II	III
Elementarzelle	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$C2/m$	$Pbca$	$Pbca$
a (pm)	1365.8(4)	711.6(4)	796.5(1)
b (pm)	910.4(4)	1189.5(12)	1864.2(6)
c (pm)	653.9(1)	1793.5(14)	2122.4(6)
β (°)	102.35(2)	—	—
V (pm ³)	794.3×10^6	1522.3×10^6	3151.4×10^6
Dichte-gemessen (g cm ³)	1.04	1.44	1.75
Dichte-röntg. (g cm ³)	1.06	1.48	1.81
Z	2	4	8
(Gitterparameter bei etwa -100°C)			

Systematische Auslöschungen bei II und III ($0kl$: $k = 2n + n$; $h0l$: $l = 2n + n$ und hkl : $h = 2n + n$) führen eindeutig zur Raumgruppe $Pbca$ [8]. Bei I hier werden nur Reflexe hkl mit $h + k = 2n$ beobachtet) lässt die E -Wert-Statistik die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/m$ [8] zumindest als die Wahrscheinlichste erscheinen, was sich im Laufe der Strukturanalyse auch als richtig erwiesen hat. Die relativ schlechten Datensätze beim Aluminium- und Galliumderivat sind durch geringfügige Kristallaufwachsungen, vor allem aber durch eine allmähliche Zersetzung des Kristallmaterials bedingt. Dennoch gelang es, die Strukturen aufzuklären.

Bei I erfolgte dies über direkte Methoden mit dem MULTAN-Programm [9]. Einer anschließenden Fourier-Synthese (E -map) konnten die Ortsparameter aller Atome, ausgenommen Wasserstoff, entnommen werden. Letztere wurden nach isotroper Verfeinerung der "Nichtwasserstoffatome" aus Differenzfouriersynthesen erhalten. Die abschliessende Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome und anisotropen Temperaturfaktoren für alle übrigen Atome konvergierte bei einem R -Wert von 0.079 *. Bei II und III konnten die Lagen der Metallatome einer dreidimensionalen Pattersonsynthese entnommen werden. Anschliessende Fourier- und Differenzfouriersynthesen ergaben sukzessive die Ortsparameter der übrigen Atome (ausser Wasserstoff, welcher bei beiden Strukturen auch im weiteren Verlauf unberücksichtigt blieb). Nach empirischer Korrektur der Absorptionsfehler (Kristallabmessungen für II: $0.03 \times 0.04 \times 0.06$ cm, Absorptionskoeffizient für $Mo-K_{\alpha}$ $\mu = 37.2$ cm^{-1} ; für III: $0.04 \times 0.05 \times 0.08$, cm, $\mu = 28.9$ cm^{-1}) und anisotroper Verfeinerung ergaben sich abschliessende R -Werte zu 0.065 für II bzw. 0.028 für III *.

Die Ergebnisse der Verfeinerungen sind in Tabelle 5 aufgelistet. Tabelle 6 enthält die Bindungsabstände und -winkel für die Oxamide I–III; die in den Tabellen verwendeten Atombezeichnungen sind in Fig. 1 veranschaulicht.

In allen Fällen konnten die angenommenen Doppelfünfringstrukturen bestätigt werden. Die Abweichungen der Atome aus einer durch alle Ringatome gelegten "besten Ebene" sind in den Abbildungen durch eingeklammerte Zahlen wiedergegeben (in pm). Während bei I und II die beiden Doppelfünfringhälften keine Verdrillung um die zentrale C–C-Bindung aufweisen, bilden die Normalen zu den Ringhälften beim Indiumderivat III einen Winkel von etwa 5° . Dies entspricht recht genau der Verdrillung der Molekülhälften beim Bis-(dimethylgallium)oxalat [3].

Die "Nichtwasserstoffatome" der Me_2Al -Gruppierung (das sind die Atome C(3), C(4) und Al) besetzen in I die spezielle vierzählige Lage $4i$ (in Spiegelebenen $y = 0$ und $y = 1/2$). Ebenfalls in vierzähliger spezieller Lage ($4g$), auf zweizähligen Achsen der Zelle, befinden sich die Ringkohlenstoffatome (C(1)), während die Atome N und C(2) der Methylaminogruppe allgemeine, achtzählige Positionen einnehmen. Innerhalb der Oxamidin-Gruppierung ist (symmetriebedingt) völliger Bindungsausgleich zu beobachten. Bindungsabstände und -winkel zeigen keine Besonderheiten; sie entsprechen Werten, wie sie für kovalente Bindungsverhältnisse erwartet werden. Beispielsweise ist eine gute Überein-

* $R = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$. Die Listen der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren können von den Autoren angefordert werden.

TABELLE 5

[Me₂M]₂C₂(NMe)₄; ORTSPARAMETER ($\times 10^4$ für M = Al und Ga bzw. $\times 10^5$ für M = In) UND TEMPERATURPARAMETER

Der Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$, sowie die Parameter U_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 + U_{22} k^2 + U_{33} l^2 + 2U_{12} hk + \dots))$ haben die Dimension pm², in Klammern sind die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen angegeben.

Atom	x/a	y/b	z/c	U	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
I, M =										
Al ^d	3436(1)	5000	6909(2)	314(10)	192(7)	714(13)	222(7)	0	31(5)	0
N	4297(2)	3576(4)	8510(4)	325(16)	291(14)	428(19)	288(14)	-67(13)	61(11)	-25(12)
C(1)	5000	4153(6)	0	268(22)	212(20)	466(30)	220(20)	0	92(17)	0
C(2)	4224(4)	2000(6)	8006(9)	569(26)	624(29)	543(31)	612(29)	-128(24)	76(24)	-86(25)
C(3)	3506(6)	5000	3925(9)	454(41)	329(30)	111(68)	271(27)	0	55(22)	0
C(4)	2085(6)	5000	7556(11)	534(36)	213(28)	1645(96)	383(34)	0	71(25)	0
H(21)	4010(40)	1376(61)	9139(89)	927(188)						
H(22)	3711(38)	1884(56)	6553(78)	779(156)						
H(23)	4766(61)	1575(83)	7665(118)	1576(340)						
H(31)	4168(62)	5000	3798(115)	929(263)						
H(32)	3306(47)	4906(79)	3311(99)	1248(239)						
H(41)	1517(45)	5000	6558(88)	438(160)						
H(42)	2094(69)	4111(95)	8404(132)	1992(401)						
II, M =										
Ga	2947(2)	768(1)	1146(1)	238(7)	225(6)	306(8)	211(8)	0(7)	18(5)	9(7)
N(1)	3494(13)	1207(9)	104(6)	222(36)	184(52)	298(60)	205(53)	57(51)	18(44)	-12(50)
N(2)	4769(14)	-450(8)	949(6)	209(35)	214(57)	285(61)	218(57)	41(48)	-31(46)	-1(45)
C(1)	4619(17)	480(9)	-243(6)	204(44)	230(67)	178(59)	234(66)	151(57)	87(57)	27(52)

C	C(2)	2803(17)	2255(11)	-197(7)	320(48)	210(74)	272(73)	400(73)	-144(65)	-39(63)	-69(67)
	C(3)	5448(19)	-1179(12)	1555(7)	379(49)	399(80)	507(92)	239(69)	-83(72)	66(65)	181(72)
	C(4)	331(18)	158(13)	1245(7)	390(56)	223(71)	510(91)	430(86)	24(72)	33(68)	0(74)
	C(5)	4025(19)	1880(11)	1864(7)	398(56)	382(82)	456(91)	333(81)	-167(73)	-47(66)	-172(69)
III, M =	In(1)	3776(5)	4685(2)	16398(2)	189(3)	211(2)	184(2)	180(2)	18(2)	18(2)	-1(2)
	In(2)	70439(5)	-22214(2)	9615(2)	193(3)	225(2)	166(2)	198(2)	5(2)	-6(2)	-19(2)
	N(11)	59769(59)	379(25)	11571(20)	206(21)	215(27)	170(25)	220(23)	-15(22)	57(19)	5(19)
	N(12)	35592(59)	-6899(26)	17658(20)	201(20)	196(27)	216(35)	200(23)	8(22)	-47(19)	28(19)
	N(21)	74363(56)	-10632(25)	9561(19)	184(20)	170(24)	195(24)	179(22)	6(19)	15(19)	-19(19)
	N(22)	48735(59)	-18064(25)	14682(20)	209(21)	203(25)	190(25)	235(25)	-27(21)	14(19)	0(21)
	C(1)	61691(73)	-6701(30)	11722(23)	195(25)	215(30)	226(29)	135(24)	-12(27)	-4(23)	17(22)
	C(2)	47319(70)	-10896(29)	14945(23)	167(24)	185(20)	209(30)	137(23)	-19(24)	-10(22)	14(22)
	C(11)	21396(83)	8416(33)	8838(26)	276(27)	362(36)	251(33)	233(30)	24(31)	-87(27)	31(24)
	C(12)	42467(82)	8809(35)	25811(25)	264(28)	357(40)	405(38)	156(30)	-43(32)	7(24)	-96(26)
	C(21)	88944(80)	-27246(34)	15643(27)	288(29)	243(33)	296(34)	307(32)	39(29)	-35(26)	88(27)
	C(22)	60338(90)	-26635(36)	891(26)	324(30)	437(43)	388(31)	202(29)	-88(33)	-15(29)	-81(27)
	C(111)	68332(82)	4859(34)	6822(27)	297(28)	373(36)	217(32)	304(32)	-20(31)	15(28)	85(27)
	C(121)	24574(82)	-9770(34)	22697(26)	289(22)	357(37)	307(33)	228(28)	-34(31)	136(27)	31(26)
	C(211)	91196(72)	-7553(34)	8703(28)	253(27)	173(31)	268(34)	334(33)	-60(25)	51(24)	-14(26)
	C(221)	34011(80)	-22708(33)	15731(29)	272(28)	262(35)	216(34)	399(35)	-113(26)	56(25)	-66(27)

^aDie erste Zahl der Indices der H-Atome (bei 1) entspricht dem Index des zugehörigen C-Atoms.

TABELLE 6

[Me₂M]₂C₂(NMe)₄; BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL (°)

In Klammern die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen

Verb.	Abstände (pm)		Winkel (°)			
I	Al—C(3)	197.3(6)	C(3)—Al—C(4)	117.2(2)	Al—N—C(1)	113.6(3)
	Al—C(4)	198.0(2)	C(3)—Al—N	112.9(2)	N—C(1)—C(1')	113.4(2)
	Al—N	190.6(3)	C(4)—Al—N	112.1(1)	N—C(1)—N'	133.2(5)
	N—C(2)	147.1(7)	N—Al—N	85.7(1)		
	N—C(1)	132.2(3)	Al—N—C(2)	122.4(3)		
	C(1)—C(1')	154.2(8)	C(2)—N—C(1)	123.8(4)		
	Die internen Werte der Äthylgruppe sind im Mittel C—H = 99 pm (Streubereich 90—108 pm) und der ∠ HCH 108° (Streubereich 98—132°).					
II	Ga—C(4)	200.6(13)	C(4)—Ga—C(5)	122.5(6)	C(2)—N(1)—C(1)	125.8(10)
	Ga—C(5)	200.2(13)	C(4)—Ga—N(1)	111.2(5)	C(3)—N(2)—C(1')	124.9(10)
	Ga—N(1)	198.4(9)	C(4)—Ga—N(2)	111.1(5)	Ga—N(1)—C(1)	113.2(8)
	Ga—N(2)	197.6(10)	C(5)—Ga—N(1)	111.1(5)	Ga—N(2)—C(1')	114.1(8)
	N(1)—C(2)	144.5(16)	C(5)—Ga—N(2)	110.4(5)	N(1)—C(1)—C(1')	115.5(10)
	N(2)—C(3)	147.5(16)	N(1)—Ga—N(2)	84.0(4)	N(2)—C(1')—C(1)	113.0(10)
	N(1)—C(1)	132.5(15)	Ga—N(1)—C(2)	121.0(8)	N(1)—C(1)—N(2')	131.6(11)
	N(2)—C(1')	134.4(14)	Ga—N(2)—C(3)	120.9(8)		
	C(1)—C(1')	155.4(16)				
III	In(1)—C(11)	218.2(6)	C(11)—In(1)—C(12)	131.8(2)	N(21)—C(1)—C(2)	115.9(5)
	In(1)—C(12)	217.3(6)	C(11)—In(1)—N(11)	104.6(2)	N(22)—C(2)—C(1)	115.0(5)
	In(1)—N(11)	218.2(5)	C(11)—In(1)—N(12)	111.0(2)	In(2)—N(21)—C(1)	115.8(4)
	In(1)—N(12)	218.3(5)	C(12)—In(1)—N(11)	115.1(2)	In(2)—N(22)—C(2)	116.2(4)
	In(2)—C(21)	216.5(5)	C(12)—In(1)—N(12)	104.5(2)	In(2)—N(21)—C(211)	121.2(3)
	In(2)—C(22)	218.1(6)	N(11)—In(1)—N(12)	76.0(2)	In(2)—N(22)—C(221)	119.8(4)
	In(2)—N(21)	218.2(5)	In(1)—N(11)—C(111)	119.9(2)	C(211)—N(21)—C(1)	121.4(5)
	In(2)—N(22)	217.8(5)	In(1)—N(12)—C(121)	119.5(4)	C(221)—N(22)—C(2)	120.8(5)
	N(11)—C(111)	149.5(8)	C(111)—N(11)—C(1)	121.0(5)	N(21)—In(2)—N(22)	76.4(2)
	N(12)—C(121)	148.3(7)	C(121)—N(12)—C(2)	121.8(5)	C(21)—In(2)—C(22)	126.1(2)
	N(21)—C(211)	147.0(7)	In(1)—N(11)—C(1)	116.5(4)	C(21)—In(2)—N(21)	109.5(2)
	N(22)—C(221)	147.4(8)	In(1)—N(12)—C(2)	116.5(4)	C(21)—In(2)—N(22)	113.7(2)
	N(11)—C(1)	132.9(7)	N(11)—C(1)—C(2)	115.3(5)	C(22)—In(2)—N(21)	115.0(2)
	N(12)—O(2)	132.6(7)	N(12)—C(2)—C(1)	115.4(5)	C(22)—In(2)—N(22)	105.1(2)
	N(21)—C(1)	132.9(7)	N(11)—C(1)—N(21)	128.8(5)		
	N(22)—C(2)	134.2(7)	N(12)—C(2)—N(22)	129.5(5)		
	C(1)—C(2)	154.6(8)				

stimmung mit vergleichbaren Abständen im Dimethylaluminiumacetamidin [11] zu konstatieren. (Al—C 196.9(1), 197.9(1); Al—N 192.8(1), 192.3(1); N—C 133.1(1), 132.9(1); N—C(Methyl) 147.3(2) und 147.5(2) pm).

Sämtliche Atome des Gallium- wie auch des Indiumderivats befinden sich in allgemeiner, achtzähliger Lage doch sind zum Unterschied von II in III die bindenden Atome symmetrieunabhängig. Die internen Abstände und Winkel

Fig. 1. Molekülstruktur von (a) [Me₂Al]₂C₂(NMe)₄, (b) [Me₂Ga]₂C₂(NMe)₄ und (c) [Me₂In]₂C₂(NMe)₄. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP [10] verwendet. Die in Klammern angegebenen Zahlenwerte entsprechen den Abweichungen (in pm) aus einer durch die Ringatome gelegten besten Ebene.

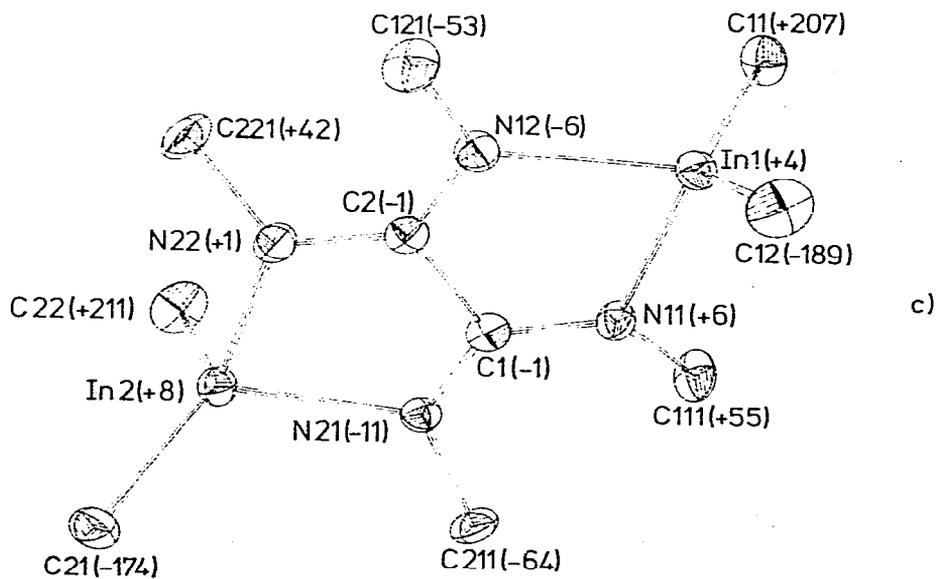
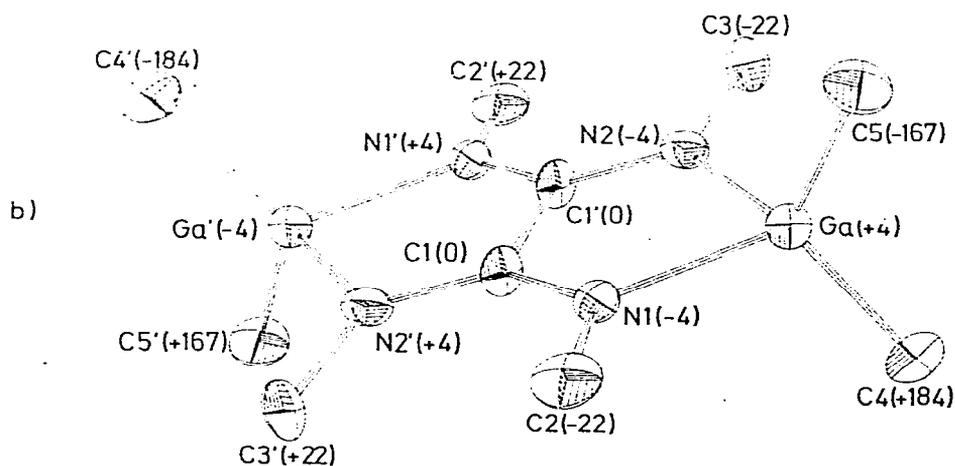
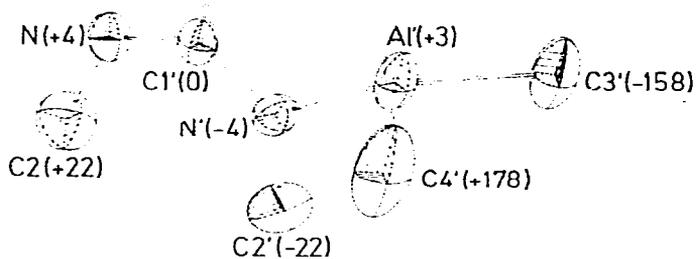
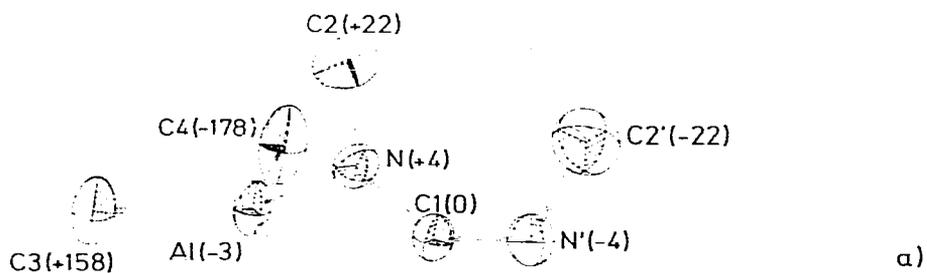


TABELLE 7

MITTELWERTE DER BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) DER VERBINDUNGEN
[Me₂Ga]₂C₂O_{4-x}(NMe)_x

	Ga—C	Ga—O	Ga—N	C—Ga—C
x = 0: [Me ₂ Ga] ₂ C ₂ O ₄	194.3(23)	208.7(9)		136.3(4) [3]
x = 2: [Me ₂ Ga] ₂ C ₂ O ₂ (NMe) ₂ - <i>trans</i>	195.9(7)	197.8(4)	201.1(3)	126.2(3) [4]
x = 2: [Me ₂ Ga] ₂ C ₂ O ₂ (NMe) ₂ - <i>cis</i>	198.4(7) ^a	200.2(7) ^b	201.2(7) ^a	129.0(3) ^a 136.0(2) ^b [4]
x = 4: [Me ₂ Ga] ₂ C ₂ (NMe) ₄	200.4(13)		198.0(10)	122.5(6)

^a N₂GaMe₂ bzw. ^b O₂GaMe₂-Seite des unsymmetrischen Moleküls.

des Oxamidingerüsts beider Verbindungen stimmen innerhalb der beobachteten Fehler untereinander und mit denen von I gut überein.

Während die Ga—C-Bindungslängen der Summe der Kovalenzradien entsprechen (203 pm [12]), beobachtet man für die Ga—N-Bindungen etwas kürzere Werte (Summe der Kovalenzradien beträgt 201 pm); dies wird auch bei einer Reihe vergleichbarer Verbindungen mit vierfach koordiniertem Gallium beobachtet [11,13].

Im Gegensatz zum Bis(dimethylgallium)oxalat (A), bei welchem ionogene Bindungsanteile zwischen dem Dimethylgallium- und dem Säurerest diskutiert werden konnte [3], beobachtet man bei II (Strukturmodell C) Werte, wie sie für ausgeprägt kovalente Bindungsverhältnisse zu erwarten sind. Offensichtlich ist der Ersatz von Sauerstoff durch die N(Me)-Gruppierung mit einer Abnahme der Polarität der Gallium— (oder allg. Metall—)Ligand-Bindung verknüpft. Parallel hierzu wird eine Zunahme der Ga—C-Abstände und eine Abnahme des C—Ga—C-Winkels beobachtet.

Die Mittelwerte der Bindungslängen und -winkel der zum Vergleich herangezogenen Verbindungen [Me₂Ga]₂C₂O_{4-x}(NMe)_x zeigen einen Gang, der überzeugend mit den schwingungsspektroskopischen Erkenntnissen korreliert. Für das *cis*-Isomere des Bis(dimethylgallium)-*N,N'*-dimethyloxamids [2] ergeben sich erwartungsgemäss signifikante Unterschiede der Ga—C-Abstände bzw. C—Ga—C-Winkel für die beiden verschiedenartig gebundenen GaMe₂-Gruppierungen; eine Mittelung dieser Werte erscheint nicht sinnvoll (Tab. 7).

Für die vierfach koordinierten Metallatome wird eine zunehmende Verzerrung der Koordinationstetraeder von Aluminium zum Gallium und Indium hin beobachtet. Für die deutliche Verringerung des N—M^{III}—N-Winkels beim Indiumderivat III ist möglicherweise eine verminderte gegenseitige Abstossung der negativen N-Atome (infolge der verlängerten Bindungsabstände bei Ersatz von Al bzw. Ga durch In) verantwortlich. Die C—In—C-Valenzwinkel sind andererseits merklich aufgeweitet, was auch bei einer Reihe vergleichbarer Strukturen von Indiumalkylderivaten beobachtet werden konnte [14].

5. Experimentelles

Für die Darstellung von TMOxA wurden in 31 g (1 mol) Methylamin bei -20°C etwa 10 g (0.19 mol) Dicyan eingeleitet. Der goldgelb gefärbte Reak-

tionsrückstand von rohem Dimethyloxamidin wurde zur Reinigung bei 100°C und etwa 0.1 bar sublimiert. (Ausbeute etwa 50%, bezogen auf Dicyan). 10.35 g (90.1 mmol) dieses Oxamidins sind darauf in etwa 300 ml Ether/HCl aufgeschlämmt worden, wobei sich in einer Ausbeute von ungefähr 75% Dimethyloxamidin-dihydrochlorid bildete. Von diesem HCl-Addukt sind 8 g (0.43 mmol) zusammen mit 13.9 g (0.45 mmol) Methylamin in einem 100-ml Autoklaven 24 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt worden. Die Mischung wurde nun auf -20°C abgekühlt und die flüssige, hauptsächlich aus Methylamin bestehende Phase rasch abdekantiert. Die Etherextraktion des Reaktionsrückstandes lieferte 1.3 g (9.15 mmol) TMOxA - entsprechend einer Primärusbeute von 22%, bezogen auf das eingesetzte Dimethyloxamidinhydrochlorid. 6 g des Extraktionsrückstandes wurden daraufhin erneut mit etwa 14 g Methylamin im Autoklaven behandelt. Die angeschlossene Etherextraktion ergab nochmals 0.73 g (5.13 mmol) des gesuchten TMOxA. Nach insgesamt viermaliger Wiederholung des Vorganges betrug die Gesamtausbeute an TMOxA 58%. Analysen: Gef.: C, 50.25; H, 9.93; N, 39.35. C₈H₁₆N₄ ber.: C, 50.68; H, 9.92; N, 39.40%. ¹H-NMR: δ(NH): 4.47(br); δ(N-CH₃): 2.85 ppm, bezogen auf TMS; in C₆D₆ gelöst.

Die Darstellung der Bis(dimethylmetall)oxamidine I, II und III erfolgte gemäss den Vorschriften der homologen *N,N'*-Dimethyloxamide [2], die abschliessende Reinigung der jeweiligen Reaktionsprodukte ist zweckmässigerweise durch eine einmalige Vakuumsublimation durchzuführen. Präparative und analytische Angaben, sowie die Werte der Chemischen Verschiebungen sind Tabelle 8 zu entnehmen.

Das zur Strukturanalyse verwendete Kristallmaterial wurde bei allen Verbindungen durch Umkristallisation frisch sublimierter Proben aus Toluol erhalten; geeignete Kristalle sind unter Hostafilonöl separiert und in Glaskapillaren eingeschmolzen worden.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte bei etwa -100°C durch Optimieren der Winkelwerte ausgesuchter Reflexe an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer "Syntex" PZ₁ und anschliessender Verfeinerung der Messwerte. Die Intensitäten wurden ebenfalls bei -100°C an diesem Gerät vermessen (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-scan). Dabei ergaben sich bei I

TABELLE 8

PREPARATION, ANALYSE UND ¹H-NMR-DATEN VON I, II UND III

Ausgangsverbindungen		Rk. -prod.	Analysen (gef. (ber.) (%))				¹ H-NMR (ppm) ^a	
TMOxA	MMe ₃ g (mmol)		M	C	H	N	δ(M-CH ₃)	δ(N-CH ₃)
1.45 (10.2)	1.79 (24.8)	I	21.5 (21.22)	47.3 (47.23)	9.49 (9.51)	21.5 (22.03)	-0.47	2.74
0.47 (3.3)	1.2 (10.45)	II	40.8 (41.04)	35.6 (35.35)	7.13 (7.12)	16.1 (16.49)	-0.01	2.89
1.04 (7.3)	3.99 (Etherat)	III	53.1 (53.41)	27.6 (27.94)	5.65 (5.63)	12.8 (13.03)	0.08	2.95

^a In C₆D₆, bez. auf TMS.

bis zu einem $2\theta_{\max} = 55^\circ$ 978 unabhängige Reflexe, von denen 118 eine Intensität $I < 2\sigma(I)$ hatten. Von den zur Strukturbestimmung von II insgesamt vermessenen 995 unabhängigen Reflexen ($2\theta_{\max} = 45^\circ$) wurden 129, und bei III von 2771 ($2\theta_{\max} = 50^\circ$) unabhängigen Reflexen wurden 333 mit einer Intensität $I < 2\sigma(I)$ bestimmt. Alle zur Strukturbestimmung notwendigen kristallographischen Berechnungen erfolgen bei I mit dem Programmsystem "X-Ray 76" [9] an den Rechenanlagen "Cyber 174" und "CDC 6600" des Rechenzentrums der Universität Stuttgart. Bei II und III kam das Programmsystem "XTL" [15] an einem elektronischen Nova-1200-Rechner zum Einsatz.

Bei den Verfeinerungen waren die F_o -Werte mit einem Gewicht versehen, das der Standardabweichung auf Grund des statistischen Fehlers der Messung angepasst war ($w = 1/\sigma_F$). Die Atomformfaktoren waren bei den Strukturfaktorrechnungen von I nach Cromer und Mann [16] parametrisiert, bei II und III wurden die Werte von Cromer und Waber [17] verwendet.

Für die IR-Spektren verwendeten wir einen Spektrographen der Fa. Perkin-Elmer, Modell 283; für die Ramanspektren stand ein Coderg PHO Spektrophotometer zur Verfügung, wobei die gelbgrüne Linie (5145 Å) eines Argonlasers zur Anregung diente. Schliesslich fand für die Protonenresonanzmessungen ein Bruker WP 60 NMR-Gerät Verwendung.

Dank

Herrn Dr. R. Schwarz von der Fa. Degussa in Hanau danken wir herzlich für wiederholte Materialspenden; dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanziellen Unterstützung unserer Arbeiten zu Dank verpflichtet. Schliesslich gilt unser Dank auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Grossgeräten.

Literatur

- 1 H.-U. Schwering, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 391 (1972) 97.
- 2 H.-U. Schwering, J. Weidlein und P. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 17; P. Fischer, R. Gräf und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) 95.
- 3 H.-D. Hausen, K. Mertz und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 7.
- 4 P. Fischer, R. Gräf, J.J. Stezowski und J. Weidlein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6131; R. Gräf und J.J. Stezowski, unveröffentlichte Ergebnisse, 1978.
- 5 H.M. Woodburn, B.A. Morehead und C.M. Chih, *J. Org. Chem.*, 15 (1950) 537.
- 6 H. Schrem und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 444 (1978) 135.
- 7 H.-J. Widler, W. Schwarz, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 435 (1977) 179; s. dazu auch Angaben in [3].
- 8 International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1969, Vol. I.
- 9 J.M. Stewart, P.A. Machin, C.W. Dikkinson, H.L. Ammon, H. Heck und H. Flack, *The X-Ray System of Crystallographic Programs*, University of Maryland, Maryland 1976.
- 10 C.K. Johnson, Ortep Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.
- 11 H.-D. Hausen, F. Gertsner und W. Schwarz, *J. Organometal. Chem.*, 145 (1978) 277; F. Gertsner und J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B.* 33 (1978) 24.
- 12 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca N.Y., 1948.
- 13 S.J. Rettig, A. Storr und J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 58 und 54 (1976) 1278; s. auch A.T. McPhail, R.W. Miller, C.G. Pitt, G. Gupta und S.C. Srivastava, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 1657, sowie die jeweils gegebene Literatur.

- 14 K. Mertz, W. Schwarz, B. Eberwein, J. Weidlein, H. Hess und H.-D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 429 (1977) 99; s. dort weitere Lit.
- 15 XTL/E-XTL Crystallographic Programs, Syntex Analytical Instruments, Inc. Cupertino California 95014, 1976.
- 16 D. Cromer und G. Mann, *Acta Crystallogr., A*, 24 (1968) 321.
- 17 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV, S. 771 ff.