

DARSTELLUNG UND STRUKTURUNTERSUCHUNGEN VON DIMETHYLMETALLACET- UND ACETIMIDOHYDRAZINDERIVATEN DES GALLIUMS UND INDIUMS

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

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

(Eingegangen den 21. März 1980)

Summary

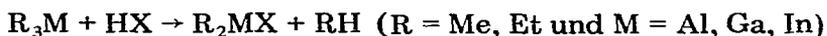
Trimethylgallium and trimethylindium react with *N',N''*-dimethylacetylhydrazine and *N',N'',N'''*-trimethylacetimidohydrazine, respectively, to form as a first step, monomeric dimethylmetal derivatives with five-membered ring skeletons. These heterocyclic compounds immediately add a further alkylmetal molecule. The ¹H NMR, IR and Raman spectra of these compounds are discussed and the results of X-ray structure determinations of two of the adducts are given.

Zusammenfassung

Gallium- und Indiumtrimethyl reagieren mit *N',N''*-Dimethylacetylhydrazid bzw. *N',N'',N'''*-Trimethylacetimidohydrazid primär unter Bildung monomerer Dimethylmetallerivate mit fünfgliedrigen Ringgerüsten, welche in einer Folge-reaktion sofort ein weiteres Metalltrialkyläquivalent addieren. Die ¹H-NMR, IR- und Ramanspektren dieser Verbindungen werden diskutiert, ausserdem wird über die Röntgenstrukturuntersuchungen zweier Addukte berichtet.

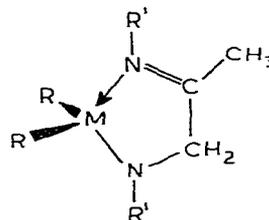
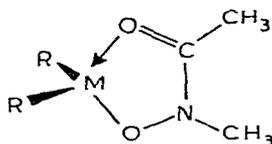
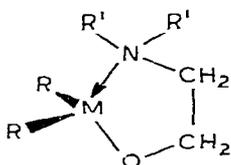
1. Einleitung

Zweikernige Bis(dialkylmetall)komplexe (Metall = Al, Ga und In) der Oxalsäure und verschiedener Oxamidderivate sind wohl bekannt; sie zeichnen sich durch eine weitgehend planare Doppelfünfringstruktur aus [1,2]. Dagegen ist über vergleichbare, einkernige und monomere Fünfringmoleküle nur wenig in der Literatur zu finden. Modifiziert man das allgemein anwendbare Syntheseprinzip für Dialkylmetallverbindungen:



in der Weise, dass der zweizählige Säurerest X einer H-aciden Komponente HX vier der fünf Glieder der gesuchten Ringmoleküle ergeben kann, so resultieren im Regelfalle nur dimere Produkte mit zehngliedrigen Ringgerüsten.

Zu den wenigen Ausnahmen zählen die Dialkylmetallderivate des Ethanolamins sowie der Hydroxamsäure [3,4], bei denen allerdings intermolekulare Assoziationen der Fünfringeinheiten zur Koordinationszahl 5 der Metallatome führen. Erwähnt sei noch ein Dimethylaluminiumfünfringmolekül, das in einer Einschubreaktion aus AlMe_3 und Diazabutadienderivaten erhalten worden ist [5].



Ethanolaminderivat Hydroxamsäurederivat Diazabutadienderivat

Ersetzt man nacheinander die beiden Sauerstoffatome der Hydroxamsäure durch Me-N-Gruppen, so gelangt man (formal) zu Acetyl- bzw. Acetimidoderivaten des N-methylierten Hydrazins; HX-Verbindungen also, die bei der Umsetzung mit Metalltrialkylen im Molverhältnis 1/1 möglicherweise zur Bildung weiterer metallorganischer Monofünfringmoleküle Anlass geben. Im folgenden wird über die Eigenschaften, die Spektren und die Röntgenstrukturanalysen der bei diesen Reaktionen entstehenden Verbindungen berichtet.

2. Darstellung und Eigenschaften

Gallium- und Indiumtrimethyl reagieren mit N',N'' -Dimethylacethydrazid ($\text{DMAHy} \approx \text{MeC(=O)N'(Me)-N''(Me)H}$) in heissem Toluol als Lösungsmittel unter Abspaltung von Methan. Verfolgt man den Reaktionsverlauf unter volumetrischer Kontrolle des gebildeten Alkangases, so registriert man bei beiden Umsetzungen im Molverhältnis 1/1 lediglich die Hälfte der errechneten Methanmenge. Erst bei Zusatz eines weiteren Metallalkyläquivalents ist das theoretisch mögliche Gasvolumen (bezogen auf das vorgelegte DMAHy-Quantum) in Freiheit zu setzen.

Die resultierenden Verbindungen lassen sich (nach einer Rohdestillation) durch eine Vakuumsublimation oder durch Umkristallisieren aus Hexan/Toluolgemischen reinigen. Elementaranalysen, Massenspektren und die anschließend zu besprechenden spektroskopischen Ergebnisse beweisen, dass nur ein Metallalkyläquivalent der normalen "HX-Reaktion" unterliegt, während das zweite Molekül lediglich addiert ist. Diese Addukte sind von bemerkenswerter Stabilität, denn es erfolgt auch mit überschüssigem DMAHy keine Weiterreaktion unter Methaneliminierung. Lewisbasen, wie einfache Ether oder Amine, sind ebenfalls nicht befähigt, die Additionsverbindungen zu zerstören. Andererseits erklärt die Anwesenheit der nur angelagerten Metalltrimethyle die extreme Feuchtigkeits- und Sauerstoffempfindlichkeit der Produkte. Kryoskopische

Molekulargewichtsbestimmungen der in Benzol (und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen) sehr gut löslichen, farblosen bis leicht gelblich gefärbten Verbindungen zeigen das Vorliegen von Monomeren auf; ein Befund, der durch das Massenspektrum bestätigt wird.

Mit N', N'', N''' -Trimethylacetimidohydrazid ($TMAHy \cong MeC(=N'''Me)N'(Me)N''(Me)H$) reagiert nur Galliumtrimethyl unter Bildung wohldefinierter Produkte. Hier erfolgt bereits bei Umsatz äquimolarer Mengen der Komponenten MR_3 und HX die Entwicklung des maximal möglichen Methanvolumens, allerdings tritt auch in diesem Falle, ohne weitere CH_4 -Eliminierung, die Folge-reaktion mit einem zweiten Galliumtrimethyläquivalent ein. Sowohl das Primärprodukt, als auch das in der Folge entstehende Addukt kann in analytisch guter Qualität isoliert werden.

Dagegen liefert die Umsetzung von $TMAHy$ mit Indiumtrimethyl nur das (nicht trennbare) Gemisch beider Reaktionsprodukte. Es gelingt zwar, durch Variation der Ausgangsproduktmengen, die Anreicherung der Primär- bzw. der Additionsverbindung zu erreichen, die Isolierung einer Einzelkomponente ist aber — vor allem auf Grund der thermischen Empfindlichkeit — nicht gelungen. Auch Aluminiumtrialkyle reagieren mit den genannten Hydrazinderivaten unter heftiger Gasentwicklung. Hierbei treten aber unkontrollierbare Nebenreaktionen (z.B. Einschubreaktionen) auf, so dass keine Verbindung der gewünschten Zusammensetzung zu erhalten, bzw. aus den Reaktionsrückständen abzutrennen war. In Tab. 1 sind die wichtigsten physikalischen Daten der Dialkylmetallderivate des $DMAHy$ und $TMAHy$ zusammengefasst. Die hier getroffene Nummerierung der Verbindungen wird im folgenden beibehalten. Ausserdem

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE DATEN (I, II, IIIa, IIIb) UND AUSZUG AUS DEN MASSENSPEKTREN VON I UND IIIb

Verbindung	Fp. (°C)	Subl. (°C/10 ⁻² bar)
I $[Me_2Ga-N''(Me)N'(Me)C(=O)Me] \cdot GaMe_3$	81–83	50–53
II $[Me_2In-N''(Me)N'(Me)C(=O)Me] \cdot InMe_3$	110	58–63
IIIa $[Me_2Ga-N''(Me)N'(Me)C(=N'''Me)Me]$	43–44	25–30
IIIb $[Me_2Ga-N''(Me)N'(Me)C(=N'''Me)Me] \cdot GaMe_3$	108	70–75

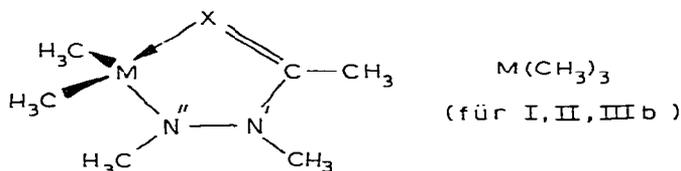
Fragment ^a	I		IIIb	
	m/e	(I/Basis in %)	m/e	(I/Basis in %)
$[A - CH_3]^+$	299–301–303	(6.8–9, 4–3.0)	nicht beobachtet	
$[A - Ga(CH_3)_3]^+ (= M^+)$	200–202	(17.3–11.6)	213–215	(20.3–12.7)
$[M - CH_3]^+$	*185–187	(100–73.3)	*198–200	(100–69.7)
$[M - N(CH_3)_2]^+$	156–158	(1.1–0.7)	nicht beobachtet	
$[M - C(CH_3)_3]^+$	143–145	(1.6–0.75)	156–158	(3.2–1.2)
$[M - CO(CH_3)_2]^+$	142–144	(9.2–5.1)	—	
$[M - NN(CH_3)_2]^+$	—		155–157	(7.9–4.6)
$[M - CO(CH_3)_3]^+$	127–129	(16.0–10.0)	—	
$[M - NN(CH_3)_3]^+$	—		140–142	(17.4–11.1)
$[Ga(CH_3)_2]^+$	99–101	(79.6–54.0)	99–101	(4.7–3.0)

^a A = Adduktmolekül, * = Basispeak der Spektren. Die Massenspektren wurden mit einem MAT-711 Gerät der Firma Varian angefertigt; die Quelltemperatur betrug 435 K, bei einem Direkteinlass von 305 K und Ionisierungsströmen von 20 eV bei 0.1 mA.

ist ein Auszug aus den Massenspektren der Trimethylgalliumaddukte mit in die Tabelle aufgenommen.

3. Spektren und Struktur

Während in den Lösungen des DMAHy (mit Vorbehalten auch für das TMAHy) E- und verschiedene Z-Isomere nachgewiesen werden können, sind bei den entsprechenden Dimethylmetallverbindungen keinerlei Anzeichen für solche Isomere zu finden. Für die weitere Diskussion kann daher von folgender Struktur ausgegangen werden; einer Struktur, die der ausgeprägten Tendenz der Metalle Gallium und Indium zur Viererkoordination Rechnung trägt:



$M = Ga, In; \quad X = O, N'''CH_3$

In den 1H -NMR-Spektren dieser Organometallderivate ist die Zuordnung der Signale der Metallalkylprotonen auf Grund von deren Lage und Intensität leicht durchzuführen. Im Falle der Addukte I und II sind die Resonanzen der MMe_2 und MMe_3 -Gruppen getrennt zu beobachten, für IIIb fallen die Signale dieser Spezies nahezu zusammen. Eine ebenfalls exponierte Lage zeichnet die Resonanzfrequenz der C—Me-Protonen aus, dagegen ist nicht mehr gesichert zu entscheiden, welches der verbleibenden Signalen den N'-, N''- bzw. N'''-Methylprotonen zukommt. Ebenso wenig gelingt es, an Hand der NMR-Spektren den Koordinationspartner (N' N'' oder X) der Metalle im Falle der Additionsverbindungen I, II bzw. IIIb zweifelsfrei festzulegen. Aus diesem Grunde darf die in Tabelle 2 vorgenommene Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ der

TABELLE 2

WERTE DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN $^a \delta$ DER METALL-, C- UND NCH_3 -PROTONEN (in ppm) DER HYDRAZINDERIVATE I—III SOWIE DER AUSGANGSVERBINDUNGEN DMAHy UND TMAHy

Verbindung	N'—CH ₃	N''—CH ₃	N'''—CH ₃	C—CH ₃	M(CH ₃) ₂	M(CH ₃) ₃
DMAHy $\begin{cases} E \\ Z \end{cases}$ [6]	3.14	2.54	—	2.08	—	—
	3.08	2.60	—	2.15	—	—
I	2.59	2.33	—	1.22	0.14	−0.03
II	2.64	2.47	—	1.37	0.17	−0.04
TMAHy	3.11	2.40(d)	2.88	1.73	—	—
IIIa	2.87	2.56	2.72	1.09	0.11	—
IIIb	2.72	2.27	2.41	0.88	0.07	0.06

a d = Dublett. Als Lösungsmittel verwendeten wir stets C_6D_6 , wobei das Signal des anteiligen C_6D_5H bei 7.26 ppm, bezogen auf TMS = 0, als innerer Standard diente.

N-Methylprotonen nur als Zuordnungsvorschlag betrachtet werden.

Die in den Schwingungsspektren zu beobachtende Bandenzahl entspricht zwar für die postulierten Molekülstrukturen der niedrigen Symmetrien C_1 oder C_s völlig den Erwartungen, zeigt aber andererseits die Problematik des Versuchs einer schwingungsspektroskopischen Strukturermittlung auf. Es soll daher nur über einige wichtige und aussagekräftige Schwingungen die Rede sein:

Die frequenzhöchste Vibration des Molekülskeletts liegt in den Spektren der Verbindungen I–III jeweils zwischen $1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ und ist stets im IR von hoher, im Raman von sehr geringer Intensität. Die Frequenzerniedrigung dieser Schwingung mit hohem C=X-Anteil (X = O, NMe) gegenüber den entsprechenden Bewegungen der H-aciden Ausgangskomponenten DMAHy bzw. TMAHy beträgt $40\text{--}65\text{ cm}^{-1}$, was einmal eine C=X–M-Koordination innerhalb des Rings, und weiterhin einen merklichen Bindungsausgleich innerhalb der Spezies X=C–N'-signalisiert. Als Folge davon ist eine markante Erhöhung der =C–N'-Vibration zu erwarten. Wir ordnen dieser "Teilbewegung" Frequenzwerte zwischen $1470\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ zu, was einem Anstieg gegenüber der entsprechenden Schwingung der Ausgangshydrazinderivate um etwa 100 Wellenzahlen entspricht. Zweifellos wird auch die N'–N''-Bindung durch den X–C–N'-Resonanzausgleich eine gewisse Verstärkung erfahren; da diese Einflüsse aber nur "einseitig" sind (nur die Gegebenheiten des N'-Liganden sind relevant), wird die zugehörige N–N-Valenz sicherlich bei niedrigeren Wellenzahlen zu suchen sein, als z.B. in den Spektren der Bis(dialkylmetall)diacetylhydrazin-derivate [7].

Wie im Falle des *N,N*-Dimethylhydrazins [8], so wird auch für die Verbindungen I–III eine starke Kopplung der $\nu(\text{NN})$ mit den *N*-Me-Streckbewegungen zu berücksichtigen sein. Der Erwartungsbereich dieser Schwingungen liegt zwischen $800\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$, einem Bereich, in welchem neben der C–C-Valenz auch noch einige CH_3 -Deformationen auftreten. Obgleich demnach nicht von einer reinen N–N-Vibration gesprochen werden kann, kommt, vor allem auf Grund der Intensitäten im IR and Raman, den Banden um 920 cm^{-1} (für I und II) bzw. um 890 cm^{-1} (für IIIa und IIIb) hauptsächlich N–N-Valenzcharakter zu.

Die als charakteristisch zu bezeichnende Frequenzlage und Intensität der

TABELLE 3

WICHTIGE FREQUENZWERTE ^a DER HYDRAZINDERIVATE DMAHy UND TMAHy SOWIE DER VERBINDUNGEN I–III

	DMAHy	TMAHy	I	II	IIIa	IIIb
$\nu_{\text{as}}(\text{XCN})$	1639	1625	1577	1570	1580	1598
$\nu_{\text{s}}(\text{XCN})$	1368	1380	1496	1485	1497	1490
$\nu(\text{NN})$	863	840	921	927	883	893
$\nu_{\text{as}}(\text{MC}_2)$	—	—	585	526	560	574
$\nu_{\text{as}}(\text{MC}_3)$	—	—	552	472	—	543
$\nu_{\text{s}}(\text{MC}_2)$	—	—	542	488	535	527
$\nu_{\text{s}}(\text{MC}_3)$	—	—	510	464	—	511
$\nu(\text{XMN})(\text{Ring})$	—	—	532	477	516	(511)
$\nu(\text{MN})(\text{Addukt})$	—	—	453	?	—	460

^a Alle Angaben in cm^{-1} ; bei DMAHy und TMAHy sind nur IR-Werte angegeben, bei den Verbindungen I–III handelt es sich um die Mittelwerte der IR- und Ramandaten.

TABELLE 4

ORTSPARAMETER ($\times 10^5$) UND ISOTROPE TEMPERATURPARAMETER FÜR DIE ADDUKTE I UND IIb (Der Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ hat die Dimension pm^2 ; in Klammern sind die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen angegeben).

Atom	IIb									
	x/a	y/b	z/c	U	x/a	y/b	z/c	U		
Ga(1)	40274(8)	16809(5)	7049(5)	210(2)	9677(6)	58136(3)	27702(4)	215(24)		
Ga(2)	40994(8)	40965(5)	18377(5)	217(2)	10949(5)	79631(3)	30658(4)	225(25)		
O	18711(52)	10276(33)	5338(32)	292(11)	—	—	—	—		
N(3)	—	—	—	—	-11355(34)	44160(18)	27318(27)	231(61)		
N(2)	27792(58)	30603(38)	7392(36)	212(12)	1789(32)	68244(18)	36665(27)	219(15)		
N(1)	12642(58)	26994(40)	9261(38)	262(13)	-14525(32)	67643(18)	34096(29)	256(17)		
C(2)	24031(86)	35750(53)	-2867(46)	326(17)	5790(45)	67154(26)	50088(35)	303(21)		
C(1)	1985(23)	35175(59)	12054(59)	406(19)	-23338(47)	74522(25)	38575(43)	345(23)		
C(3)	8766(75)	16794(51)	7815(45)	281(16)	-20594(40)	60138(22)	30109(32)	229(19)		
C(4)	-7292(80)	12855(59)	8919(53)	354(18)	-37182(44)	59094(26)	29092(39)	339(23)		
C(11)	51959(84)	11467(52)	20284(48)	319(17)	23422(48)	51357(27)	38806(43)	377(24)		
C(12)	47104(88)	15619(57)	-5756(49)	354(18)	12599(53)	59982(26)	10507(39)	384(25)		
C(21)	36699(84)	35402(53)	31289(46)	323(27)	-1724(47)	81846(26)	14731(37)	317(22)		
C(22)	62979(80)	38479(58)	16081(56)	372(18)	3225(43)	76142(38)	29876(39)	342(23)		
C(23)	32828(94)	55761(50)	14144(54)	368(18)	9951(70)	88217(59)	43997(59)	412(26)		
C(5)	—	—	—	—	-16862(49)	45826(25)	22187(39)	326(22)		

^a Die Liste der anisotropen Temperaturparameter kann ebenfalls von den Autoren angefordert werden.

Metall-Kohlenstoff-Valenzen gestattet ihre zweifelsfreie Zuordnung; für die Addukte I, II und IIIb auch getrennt nach Metalldimethyl- und -trimethylbau- stein. Dagegen ist die in Tab. 3 vorgenommene Zuordnung der verschiedenen Metall-N- und Metall-O-Schwingungen wegen zufälliger Entartungen mit ver- schiedenen N-Me- und/oder X-C-N-Deformationen keinesfalls gesichert.

Ein direkter Beweis für die Struktur der Additionsverbindungen I, II und IIIb ist auch den Schwingungsspektren nicht zu entnehmen. In Anbetracht der gefundenen Bindungsresonanz kommt aber als Koordinationspartner der ange- lagerten Metalltrimethylmolekel mit grosser Wahrscheinlichkeit nur das N''- Atom des Fünfringgerüsts in Frage, da es unter den zwei bzw. drei Stickstoff- atomen des Monocyclus die grösste Lewisbasizität aufzuweisen hat. Somit ist für dieses N''-Atom eine (verzerrt) tetraedrische Umgebung mit zwei verschie- denen Gallium- (oder Indium-)liganden anzunehmen.

In Tab. 3 sind die wichtigsten IR- und Ramanfrequenzen der Verbindungen I-III sowie der Ausgangsprodukte DMAHy und TMAHy zusammengestellt.

4. Kristallstrukturanalysen der Addukte I und IIIb

Die Additionsverbindungen I und IIIb kristallisieren isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Einheitszelle. Die nachfolgend zusammengefassten Gitterkonstanten wurden bei etwa -100°C durch Optimieren von Winkelwerten ausgesuchter Reflexe und anschliessende Verfeinerung der Messwerte bestimmt:

	I	IIIb
a (pm)	862.7 (1)	869.4 (3)
b (pm)	1256.9 (3)	1570.0 (9)
c (pm)	1373.1 (2)	1097.0 (3)
β ($^\circ$)	103.62 (1)	97.97 (2)
V (pm ³)	1447×10^6	1532.4×10^6
ρ (Rö)(g/cm ³)	1.45	1.42
ρ (exp)(g/cm ³)	1.44	1.39
μ (Mo- K_α)(cm ⁻¹)	39	35

Ebenfalls bei -100°C wurden für I 2544 (für IIIb 3518) unabhängige Reflexe vermessen, von welchen 347 (bzw. 428) eine Intensität $I < 2\sigma(I)$ hatten. ($2\theta_{\max} = 50^\circ$ bzw. 55° , ω -scan, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator).

Die Lösung beider Strukturen gelang über Pattersonmethoden und anschliessenden Fourier- und Differenzfouriersynthesen. Für IIIb resultierten dabei auch die Wasserstoffatomlagen, die allerdings von der späteren Verfeine- rung ausgeschlossen wurden. Nach empirischer Korrektur des Absorptions- fehlers (nur bei I erforderlich) und abschliessender anisotroper Verfeinerung ergaben sich R -Werte von 4% (I) bzw. 3.6% (IIIb). ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / |F_o|$)*.

Ein Teil der Ergebnisse der Verfeinerungen ist in Tabelle 4 zusammengefasst; Tabelle 5 enthält die Bindungsabstände und -winkel für beide Hydrazinderivate, die in den Tabellen verwendeten Atombezeichnungen sind in Fig. 1 veranschau- licht. Die Abweichungen der Atome des Fünfrings aus einer durch alle Ring-

* Die Listen der berechneten und beobachteten Strukturformfaktoren sowie die Parameterlisten der Wasserstoffatome (für IIIb) können von den Autoren angefordert werden.

TABELLE 5
 BINDUNGSABSTÄNDE (in pm) UND BINDUNGSWINKEL (in °) DER ADDUKTE I UND IIb (in Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen)

Abstände	I	IIIb	Winkel	I	IIIb	Winkel	I	IIIb
Ga(1)—C(11)	197.7(7)	194.2(5)	C(11)—Ga(1)—C(12)	126.5(3)	122.5(2)	C(4)—C(3)—N(1)	120.4(6)	118.4(3)
Ga(1)—C(12)	198.7(7)	195.7(5)	O—Ga(1)—N(2)	82.6(2)	—	C(3)—N(1)—C(1)	123.8(6)	123.2(3)
Ga(1)—N(2)	204.7(5)	203.8(3)	N(3)—Ga(1)—N(2)	—	82.6(1)	N(2)—N(1)—C(1)	117.6(5)	117.3(3)
Ga(1)—O	119.6(5)	—	C(11)—Ga(1)—O	103.2(2)	—	C(2)—N(2)—N(1)	106.9(5)	107.5(3)
Ga(1)—N(3)	—	198.0(3)	C(11)—Ga(1)—N(3)	—	111.7(2)	C(2)—N(2)—Ga(1)	109.8(4)	109.5(2)
N(2)—N(1)	146.2(7)	145.8(4)	C(12)—Ga(1)—O	109.1(2)	—	C(2)—N(2)—Ga(2)	111.2(4)	110.6(2)
N(1)—C(3)	132.8(8)	134.5(5)	C(12)—Ga(1)—N(3)	—	105.3(2)	N(1)—N(2)—Ga(2)	114.8(3)	114.5(2)
C(3)—O	128.8(8)	—	C(11)—Ga(1)—N(2)	115.1(2)	110.8(2)	Ga(2)—N(2)—Ga(1)	109.9(2)	109.8(1)
C(3)—N(3)	—	130.8(5)	C(12)—Ga(1)—N(2)	110.6(3)	116.4(2)	C(21)—Ga(2)—C(22)	116.7(3)	117.1(2)
N(1)—C(1)	148.8(9)	145.8(5)	Ga(1)—N(2)—N(1)	103.8(3)	104.8(2)	C(21)—Ga(2)—C(23)	116.8(3)	116.9(2)
N(2)—C(2)	151.4(8)	148.3(5)	Ga(1)—O—C(3)	111.6(4)	—	C(22)—Ga(2)—C(23)	111.9(3)	110.1(2)
C(3)—C(4)	151.2(10)	149.6(5)	Ga(1)—N(3)—C(3)	—	113.0(2)	C(21)—Ga(2)—N(2)	103.8(2)	102.7(1)
N(3)—C(5)	—	148.6(5)	N(2)—N(1)—C(3)	118.5(5)	118.0(3)	C(22)—Ga(2)—N(2)	99.3(3)	101.0(2)
Ga(2)—N(2)	211.2(5)	210.6(3)	N(1)—C(3)—N(3)	—	117.9(3)	C(23)—Ga(2)—N(2)	105.6(3)	106.8(2)
Ga(2)—C(21)	201.3(6)	199.6(6)	N(1)—C(3)—O	119.6(6)	—	C(5)—N(3)—Ga(1)	—	124.0(3)
Ga(2)—C(22)	201.9(7)	199.6(4)	C(4)—C(3)—O	120.1(6)	—	C(5)—N(3)—C(3)	—	122.1(3)
Ga(2)—C(23)	202.4(7)	200.0(6)	C(4)—C(3)—N(3)	—	123.7(3)			

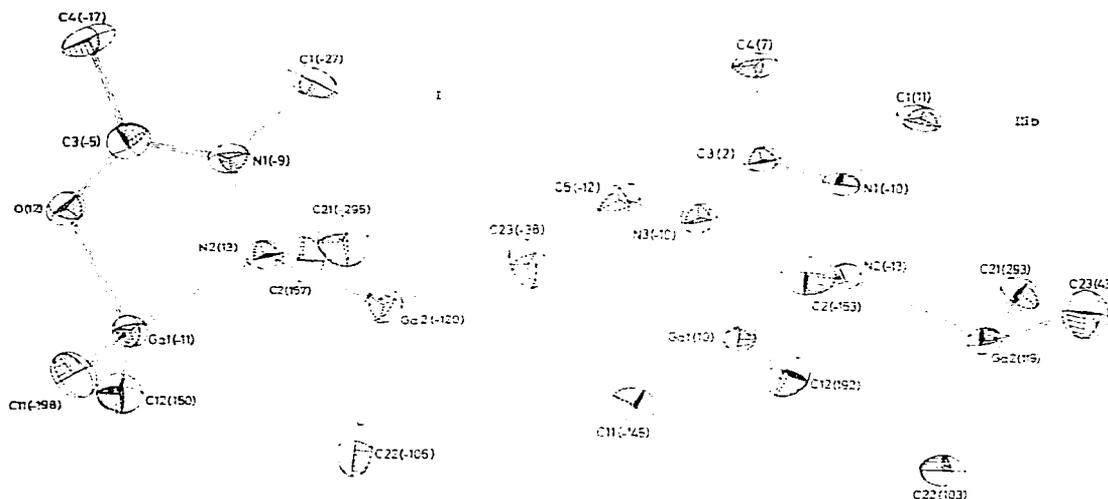


Fig. 1. Molekülstrukturen von I und IIIb. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide wurde das Programm ORTEP [9] verwendet. In Klammern sind die Abweichungen (in pm) von einer durch alle Ringatome gelegten besten Ebene angegeben.

atome gelegten "besten Ebene" sind in den Skizzen durch eingeklammerte Zahlen (pm-Angaben) wiedergegeben.

Die Röntgenstrukturuntersuchungen beweisen den bei der Diskussion der Spektren angeführten Strukturvorschlag eines weitgehend planaren Monofünfringcyclus. Zur Klärung der Frage, inwieweit die spektroskopisch postulierten Bindungsresonanzen mit den röntgenographischen Erkenntnissen übereinstimmen, scheint eine Gegenüberstellung mit den Daten vergleichbarer galliumorganischer Ringmoleküle sinnvoll. Hierzu zählen als Vertreter zweikerniger Doppelfünfringmoleküle die Bis(dialkylgallium)derivate des Oxamids, Oxamidins und des Diacetylhydrazins [2,7] sowie als Vertreter aus der Reihe der dimeren Achtringverbindungen das Dimethylgalliumacetamidin [10]. In jedem Falle macht sich der stets auch spektroskopisch nachgewiesene, ausgeprägte

Resonanzausgleich innerhalb der $X=C-N$ -Gruppierung ($X = O, NMe$) durch

eine Angleichung der $X=C$ - und $=C-N$ -Bindungsabstände bemerkbar. Ausserdem liegen nicht nur diese drei Atome (X, C und N) sondern erwartungsgemäss auch deren Methylgruppen, mit geringfügigen Abweichungen, gemeinsam innerhalb einer Ebene. Wie die Datenzusammenstellung in Tab. 6 erkennen lässt, ist diese "Resonanzbedingung" für die Galliumtrimethyladdukte I und IIIb in zufriedenstellender Weise erfüllt. Eine Einbeziehung des zweiten Hydrazinstickstoffs in diesen Bindungsausgleich ist nicht anzunehmen, da das N'' -Atom ($N(2)$) jeweils verzerrt tetraedrisch von zwei Galliumatomen, einem Methylkohlenstoff und dem N' -Atom ($Ga(1), Ga(2), C(2)$ und $N(1)$) umgeben ist.

Im Mittel liegt der Abstand der Ringgalliumatome zum jeweiligen Heteroatom X knapp unterhalb der Summe der Kovalenzradien von etwa 201 pm, während der Abstand des Metallatoms zum zweiten Ringkoordinationspartner diesen Wert meist ein wenig übersteigt. Der Adduktcharakter der $Ga(2)-N(2)-$

TABELLE 6

VERGLEICH VON BINDUNGSABSTÄNDEN GALLIUMORGANISCHER RING-VERBINDUNGEN
(Angaben in pm)

Verbindung ^a	GaX	GaN	X— $\overset{ }{\text{C}}$ —N—	N—N	GaC ^b
I	199.6	204.7	128.8/132.8	146.3	198.2
(Me ₂ Ga) ₂ (OCNMe) ₂ [2]	197.8	201.1	126/129	—	195.9
(Et ₂ Ga) ₂ (OC(Me)N) ₂ [7]	198.3	205.8	131.1/130.4	143.7	—
IIIb	198.0	203.8	130.8/134.5	145.8	194.9
(Me ₂ Ga) ₂ (N(Me)CN(Me)) ₂ [2]	197.6	198.4	132.5/134.4	—	200.4
[Me ₂ GaN(Me)C(Me)N(Me)] ₂ [10]	197.7	198.1	133.4/133.7	—	199.8
Mittelwerte	198.2	201.8	130.8/132.5	145.3	198.1
[O=C(Me)N(H)] ₂ [12]	—	—	122.1/134.1	139.6	—

^a X = O, NMe. ^b Mittelwert der beiden, meist etwas verschiedenen Ga—C-Abstände.

Bindungen gibt sich dagegen durch einen beträchtlich grösseren Atomabstand (um 210 pm) zu erkennen, wofür zu Vergleichszwecken die Kristallstrukturdaten des 1/1 Galliumtrimethyladdukts von Urotropin (Ga ← N mit 212 pm) angeführt seien [11].

5. Experimentelles

Die Synthese des DMAHy erfolgte nach Literaturvorschriften [13]. Für die Darstellung von TMAHy wurde ein Gemisch aus 15.08 g (173 mmol) *N*-Methylacetimid säuremethylester [14] mit einem Überschuss an *N',N''*-Dimethylhydrazin [8] (15.6 g, 260 mmol) etwa eine Woche am Rückfluss gekocht. Die sehr langsam ablaufende Reaktion war ¹H-NMR-Spektroskopisch sehr gut zu verfolgen, wobei die Intensitätsverhältnisse der Protonensignale des entstehenden Methanols (bei 3.395 ppm bezogen auf TMS) einerseits bzw. des bei der Umsetzung verschwindenden Methylesters andererseits (bei 3.544 ppm) als Mass für den Umsatz dienen können. Die abschliessende fraktionierte Vakuumdestillation des Reaktionsrückstandes bei 42–44°C und etwa 2 mbar ergab das gesuchte TMAHy in einer 50%igen Ausbeute, bezogen auf die im Überschuss eingesetzte Komponente.

Die Verbindungen I–III sind in 80–100°C warmem Toluol (15–20 ml für die in Tab. 7 angeführten Quantitäten) dargestellt worden. Dazu ist zur vorgelegten Hydrazinkomponente DMAHy bzw. TMAHy das ebenfalls in wenig Toluol gelöste Metalltrialkyl langsam und portionsweise hinzuzufügen, wobei nach jeder Zugabe das Ende der spontan einsetzenden Gasentwicklung abzuwarten ist. Die nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden, braun gefärbten, viskosen Öle sind durch eine Rohdestillation bei etwa 80°C/0.2 mbar und eine anschliessende Vakuumsublimation (Tab. 1) gereinigt worden. Farblose bis leicht gelblich gefärbte Feststoffe können auch durch Umkristallisation des Rohdestillats aus Hexan oder Hexan/Toluolgemischen (10/1) isoliert werden. Eine Zusammenstellung der präparativen und analytischen Daten ist in Tab. 7 enthalten.

Für die Strukturanalysen geeignetes Kristallmaterial erhielten wir durch Umkristallisation frisch sublimierter Proben von I und IIIb aus Hexan. Ein-

TABELLE 7
PRÄPARATIVE UND ANALYTISCHE DATEN

Ausgangsverbindungen		Reaktions- produkt (% Ausbeute) ^a	Analysenwerte (gef. (ber.) in %)			
Me ₃ M (g(mmol))	DMAHy/TMAHy (g(mmol))		M	C	H	N
3.37(29.37)	1.5(14.69)	I (54)	44.3 (44.16)	33.8 (34.24)	7.68 (7.66)	8.69 (8.87)
4.36(18.63) ^b	0.95(9.3)	II (44)	56.8 (56.57)	26.1 (26.63)	5.89 (5.96)	7.08 (6.90)
—	—	TMAHy (49)	—	52.0 (52.14)	11.28 (11.38)	36.2 (36.48)
1.25(10.89)	1.25(10.85)	IIIa(65)	32.2 (32.59)	39.0 (39.30)	8.28 (8.48)	19.4 (19.64)
2.0(17.4)	1.0(8.69)	IIIb (48)	42.2 (42.41)	35.8 (36.53)	8.08 (8.27)	12.1 (12.78)

^a Ausbeutebestimmung der Verbindungen I—III nach 1-maliger Sublimation des Rohdestillats. ^b Eingesetzt wurde Me₃In.OEt₂

kristalle hiervon wurden unter Hostaflonöl separiert und in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die anschliessende Messung der Intensitäten wurden bei -100°C an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer "Syntex P2₁" durchgeführt. Alle zur Strukturbestimmung notwendigen, kristallographischen Berechnungen erfolgten bei I mit dem Programmsystem "XTL" [15] an einem elektronischen NOVA-1200-Rechner. Bei IIIb kam das Programmsystem "X-Ray 76" [16] an den Rechenanlagen Cyber 174 und CDC 6600 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart zum Einsatz. Bei den Verfeinerungen waren die F_0 -Werte mit einem Gewicht versehen, das der Standardabweichung auf Grund des statistischem Fehlers der Messungen angepasst war ($\omega = 1/\sigma_F$). Die Atomformfaktoren waren bei IIIb nach Cromer und Mann [17] parametrisiert, bei I wurden die Werte von Cromer und Waber [18] verwendet.

Für die IR-Spektren stand ein Spektrograph der Firma Perkin—Elmer, Modell 283, zur Verfügung; für die Ramanaufnahmen verwendeten wir ein Codergspektrophotometer, PH O, wobei zur Anregung die blaue 4880 Å-Linie eines Argonlasers eingesetzt worden ist. Für die Protonenresonanzmessungen fand ein Bruker WP-60 Puls-NMR-Gerät Verwendung.

Dank

Wir danken Herrn Dr. R. Schwarz von der Firma Degussa, Hanau, für die wiederholten, grosszügigen Materialspenden; der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Bereitstellung von Grossgeräten und für finanzielle Unterstützungen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 H.-U. Schwering, H.-D. Hausen und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 391 (1972) 97.
- 2 P. Fischer, R. Gräf und J. Weidlein, J. Organometal. Chem., 144 (1978) 95; P. Fischer, R. Gräf,

- J.J. Stezowski und J. Weidlein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 6131; F. Gerstner, W. Schwarz, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, **175** (1979) 33.
- 3 S.J. Rettig, A. Storr und J. Trotter, *Can. J. Chém.*, **53** (1975) 58; **54** (1976) 1278.
 - 4 H.-U. Schwering und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) 223.
 - 5 J.M. Klerks, D.J. Stufkens, G. van Koten und K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, **181** (1979) 271.
 - 6 P. Bouchet, J. Elguero, R. Jacquier und J.-M. Pereillo, *Bull. Soc. Chim. France*, (1972) 2264.
 - 7 B. Eberwein, W. Lieb und J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B*, **32** (1977) 32; W. Lieb und W. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse 1980.
 - 8 J.R. Durig und W.C. Harris, *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 1735; s. dort weitere Lit.
 - 9 C.K. Johnson, Ortep Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.
 - 10 H.-D. Hausen, F. Gerstner und W. Schwarz, *J. Organometal. Chem.*, **145** (1978) 277; F. Gerstner und J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 24.
 - 11 K. Sille und H.-D. Hausen, unveröffentlichte Ergebnisse 1980.
 - 12 R. Shintani, *Acta Crystallogr.*, **13** (1960) 609.
 - 13 R.L. Hinman und D. Fulton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 1895; siehe auch 6 und 8.
 - 14 H. Bredereck, F. Effenberger und E. Henseleit, *Chem. Ber.*, **98** (1965) 2754.
 - 15 XTL/E-XTL Cristallographic Programs, Syntex Analytical Instrument, Inc. Cupertino, California 95014, 1976.
 - 16 J.M. Stewart, P.A. Machin, C.W. Dickinson, H.L. Ammon, H. Heck und H. Flack, *The X-Ray System of Cristallographic Programs*, University of Maryland, Maryland 1976.
 - 17 D.T. Cromer und G. Mann, *Acta Crystallogr. A*, **24** (1968) 321.
 - 18 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham 1974, Vol. IV.