

DIMETHYLMETALL-TROPOLONATE DES GALLIUMS, INDIUMS UND ZINNS

I. WALLER, T. HALDER, W. SCHWARZ und J. WEIDLEIN *

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

(Eingegangen den 13. Januar 1982)

Summary

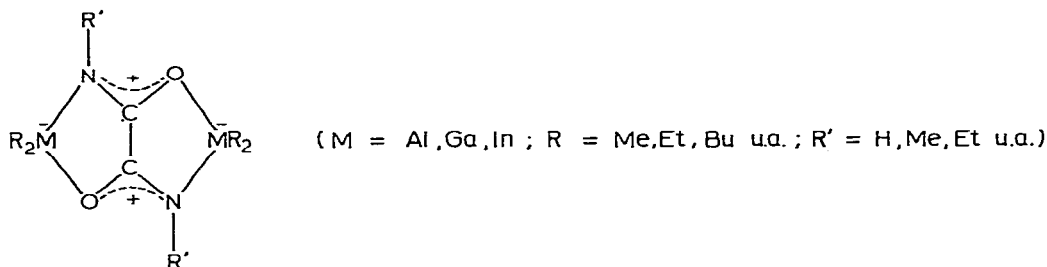
The reaction of GaMe_3 and InMe_3 ($\text{Me} = \text{CH}_3$) with equimolar amounts of α -tropolone forms dimethylgallium tropolonate and dimethylindium tropolonate, respectively, in high yields. Both compounds are monomeric in solution, almost planar 7-/5-ring bicyclic structures of C_{2v} symmetry can be discussed. According to the X-ray structure determination of Me_2GaTrop ($\text{Trop} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$) this compound is dimeric in the solid state and crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with 4 formula units (2 dimers) per unit cell. $\text{Me}_2\text{SnTrop}_2$ is formed by the interaction of Me_2SnCl_2 with LiTrop in a 1/2 molar ratio. This ditropolonate is monomeric not only in solution but also in the solid state. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ ($Z = 4$), and the molecules have a *cis*-structure of approximate C_2 -symmetry. The vibrational and NMR spectra of all compounds were measured and are partly assigned.

Zusammenfassung

Die Reaktion von GaMe_3 und InMe_3 mit stöchiometrischen Mengen an α -Tropolon ergibt in hohen Ausbeuten Dimethylgallium- bzw. Dimethylindium-tropolonat. Beide Verbindungen liegen in Lösung monomer vor; weitgehend planare, bicyclische 7-/5-Ringstrukturen der Symmetrie C_{2v} sind diskutierbar. Nach Aussage der Röntgenstrukturanalyse von Me_2GaTrop ($\text{Trop} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$) ist diese Verbindung im Festkörper dimer und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten (2 Dimere) in der Elementarzelle. $\text{Me}_2\text{SnTrop}_2$ wird bei der Umsetzung von Me_2SnCl_2 mit LiTrop im molaren Verhältnis 1/2 gebildet. Dieses Ditropolonat ist sowohl in Lösung als auch im festen Zustand monomer und kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 4$), die Moleküle besitzen eine *cis*-Struktur von annähernder C_2 -Symmetrie. Die Schwingungs- und Kernresonanzspektren aller Verbindungen wurden aufgenommen und werden teilweise zugeordnet.

Einleitung

Zweikernigen Bis(dialkylmetall)verbindungen von Elementen der III. Hauptgruppe, die bei Umsetzungen von verschiedenen Oxalsäurederivaten mit den Metalltrialkylen resultieren, wurde einige Aufmerksamkeit gewidmet, da im Falle der Oxamide, der unsymmetrisch substituierten Oxamide und der Thiooxamide jeweils zwei Strukturisomere gefunden worden sind, die sich zum Teil auch in reiner Form isolieren liessen, und damit eingehenden spektroskopischen und röntgenographischen Studien zugänglich waren [1—3]. Die hohe Bildungstendenz der hierbei stets gefundenen planaren (oder weitgehend planaren) Doppelfünfringanordnungen basiert auf der Tatsache, dass die Bicyclen offenbar ein "sterisches Optimum" darstellen und gleichzeitig die positive Formalladung am Chelatliganden weitgehend delokalisierbar ist, z.B.:



Bei der Bildung vergleichbarer Metallatkomplexe spielen also sterische Effekte, wie auch die Möglichkeit zur Resonanzstabilisierung eine wichtige Rolle, welchem Einfluss aber im Einzelfall massgebliche Bedeutung zukommt, kann nicht vorhergesagt werden. So wäre beispielsweise die Quadratsäure zur Ausbildung monomerer, planarer, tricyclischer (5-4-5-Ringsystem) Bis(dialkylmetall)quadratate prädestiniert, denn die Resonanzstabilisierung der positiven Ligandenladung führt zu einem 2π -4-Ringsystem, das als "Hückel-Aromat" zusätzlich begünstigt ist. Vermutlich führen aber sterische (Winkel-)Effekte zur Bildung hochpolymerer Produkte, in denen wahrscheinlich die MR_2 -Reste als Brückenbausteine zwischen den Quadratsäuregruppierungen fungieren [4].

Ein weiterer Chelatligand, den man in obige Reihe mehrzähliger Reste einordnen könnte, ist das Anion des α -Tropolons (2-Hydroxi-2,4,6-cycloheptatrien-1-on). Die "halbseitig oxalatanaloge" Struktur des Substituenten müsste den beschriebenen Komplexen vergleichbare Produkte ergeben, wobei die Delokalisierung der positiven Ladung zur Ausbildung eines 6π -Hückelaromaten und dadurch zu einer zusätzlichen Stabilisierung Anlass sein kann.

Im folgenden berichten wir über Alkylmetall-tropolonatkomplexe des Galliums, Indiums und Zinns.

Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung des Dimethylgallium- bzw. Dimethylindiumtropolonats gelingt durch Umsetzung der in Ether, Toluol oder Benzol gelösten Metalltrimethyle mit α -Tropolon im molaren Verhältnis von 1/1 (Gl. 1).



(M = Ga, In; C_7H_5OO = α -Tropolonatrest (im folgenden mit Trop abgekürzt))

Die Reaktion setzt bei Raumtemperatur sofort unter Methanentwicklung ein, sie wird (nach beendeter Vereinigung der Komponenten) bei etwas erhöhter Temperatur (bis 40°C) zu Ende gebracht. Beide Tropolonate stellen leicht gelblich gelärbte Feststoffe dar, die in aromatischen organischen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol) gut, in Hexan, CCl₄ oder CH₂Cl₂ nur mässig löslich sind. Die Ausbeute ist fast quantitativ, eine Reinigung der Komplexe gelingt entweder durch eine Vakuumsublimation oder durch Umkristallisationen aus Benzol-Toluolgemischen. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol weisen beide Komplexe als Monomere aus, was für das Galliumderivat auch mit den Ergebnissen des Massenspektrums in Einklang steht. Dieses Spektrum zeigt ein ausserordentlich linienarmes Bild: als Peak mit der höchsten Masse tritt bei $m/e = 220/222$ der Molekülpeak der monomeren Einheit mit geringer Intensität auf. (Die Aufspaltung beruht auf der natürlichen Häufigkeit der Ga-Isotope 69 und 71). Weiterhin sind nur noch Bruchstücke geringerer Masse zu finden, die aber ausnahmslos als Fragmente einer monomeren Einheit gedeutet werden können. Die wichtigsten Signale eines 20 eV-Spektrums sind: $[M]^+$ bei $m/e = 220/222$ (mit den Intensitäten 5.3/3.4%, bezogen auf den intensivsten Peak des Spektrums); $[M - CH_3]^+$ bei 205/207 (100/69.7); $[M - 2 CH_3]^+$ bei 190/192 (10.8/7.2); $[M - CH_3]^2+$ bei 102/103 (3.7/2.5) und noch der Ga⁺-Peak bei 69/71 (12.4/8.1).

Neben der geschilderten "HX-Methode" lassen sich die Tropolonatkomplexe auch nach der Salzmethode gewinnen (Gl. 2). Das hierzu benötigte Li-Salz wird

$$R_xMHal + Li-Trop \rightarrow R_xMTrop + LiHal \quad (2)$$

zweckmässigerweise durch Umsetzung des α -Tropolons mit Lithiumbutyl in Toluol hergestellt [5]. Nach beendeter Gasentwicklung wird das Reaktionsprodukt ohne spezielle Reinigungsoperation gleich mit einem Alkylmetallhalogenid weiter versetzt. Obwohl die völlige Abtrennung des anfallenden Lithiumhalogenids im Vergleich zur HX-Methode mindestens einen zusätzlichen Reinigungsschritt des Endprodukts erfordert, bietet diese Methode die Möglichkeit, auch solche Alkylmetalltropolonate zu synthetisieren, die nach der HX-Methode nicht zugänglich sind. Z.B. ist aus MeGaCl₂ und Li-Trop Methylchlorogalliumtropolonat zu erhalten, eine feste in Benzol ebenfalls monomer lösliche Verbindung, die eigenartigerweise mit überschüssigem Li-Trop kein MeGa(Trop)₂ ergibt. Dagegen ist aus Me₂SnCl₂ und der doppelten molaren Menge an Li-Trop Me₂Sn(Trop)₂ zugänglich, ein in Benzol und Toluol gut löslicher, wenig flüch-

TABELLE 1
WICHTIGE PHYSIKALISCHE DATEN

Verbindung	Darstellungsverfahren ^a	Fp (°C)	Sublimation (°C/mbar)
Me ₂ GaTrop	I + II	138–159	72–75/1
Me ₂ InTrop	I + II	Zers. 270	120–123/3
MeClGaTrop	II	159–161	95–100/10 ⁻³
Me ₂ Sn(Trop) ₂	II	180–181	150–153/10 ⁻³

^a I = HX-Methode; II = Salzmethode.

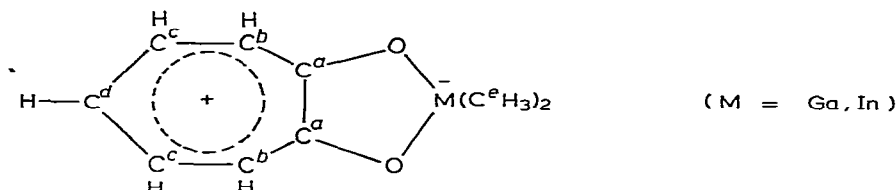
tiger, leicht gelblich gefärbter Feststoff, dessen kryoskopische Molmassebestimmung und dessen Massenspektrum wiederum nur eine monomere Einheit aufzeigt.

Die wichtigsten physikalischen Daten der Methylmetalltropolonate sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Spektren und Strukturvorschläge

In den ^1H -NMR-Spektren der Tropolonate sind die Singulettsignale der jeweils äquivalenten Metallmethylprotonen deutlich von den Multipletts der 5 gekoppelten Protonen des Tropolonatrests zu unterscheiden. Bei der Zinnverbindung beobachtet man zusätzlich die Satelliten der Sn-Isotope 117 und 119.

Eine detaillierte Zuordnung der Einzellinien des sehr komplexen AA'BB'C-Tropolonateilspektrums ist (auch auf rechnerischem Wege) wegen teilweiser Überlagerungen, Linienverbreiterungen und der beobachteten Lösungsmittelabhängigkeit nicht gelungen, doch stützt das ^1H -entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum die Annahme einer Struktur der Symmetrie C_{2v} für die monomeren Dimethyltropolonate des Galliums und Indiums:



Die hier getroffene Bezeichnung der 7-Ringkohlenstoffatome dient lediglich der einfacheren Zuordnung der 5 Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums des Galliumtropolonats, das zusammen mit den Messergebnissen der ^1H -NMR-Messungen in Tab. 2 enthalten ist.

Die Schwingungsspektren der Tropolonatkomplexe sind erwartungsgemäss sehr bandenreich und können nicht relevant zur Strukturbestimmung heran-

TABELLE 2

WERTE DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN δ DER PROTONEN- UND ^{13}C -NMR-SPEKTREN *

Verbindung	δ $^1\text{H}(\text{MCH}_3)$	δ $^1\text{H}(\text{Trop})$ (Multipllett)	Lösungsmittel			
Me_2GaTrop	0.195	6.18–7.39	C_6D_6			
	–0.2	7.09–7.92	CD_2Cl_2			
Me_2InTrop	–0.07	7.01–7.39	CDCl_3			
MeClGaTrop	0.35	6.37–7.34	C_6D_6			
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Trop})_2$	0.97	6.34–7.44	C_6D_6			
	$J(\text{HSn})$ 67.9 Hz					
	δ (^{13}C) für	C^a	C^b	C^c	C^d	C^e
Me_2GaTrop		178.37	139.43	126.28	127.33	–5.18

* Die chemischen Verschiebungen δ beziehen sich auf TMS, wobei typische Signale der verwendeten Lösungsmittel (z.B. für ^1H und C_6D_6 als Lösungsmittel das Signal von $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ bei 7.26 ppm oder für ^{13}C das mittlere Signal des C_6H_6 -Tripletts bei 128.0 ppm) als interne Standards verwendet worden sind.

gezogen werden, da die Eigenschwingungen des Tropolonatrests innerhalb der Reihe der untersuchten Verbindungen keine markanten oder gar Metall-spezifischen Frequenzverschiebungen aufweisen und auch für die Schwingungen der Metallalkylbausteine keine aussagekräftigen Veränderungen zu beobachten sind. Zum Vergleich kann für die Vibrationen des Komplexliganden das spektroskopische Datenmaterial des Kupfer(II)-Tropolonats [6] herangezogen werden: die frequenzhöchsten 7-Ringschwingungen liegen auch bei den Spektren der Alkylmetallderivate zwischen etwa 1600–1450 cm^{-1} . Die Banden bei etwa 1350 cm^{-1} (stark im IR) und etwa 710 cm^{-1} (sehr stark im RE) sind zwar für "normale" C–O-Einfachbindungen atypisch, da sie aber bei ^{18}O -Markierung im Falle des Cu-Komplexes (u.a.) die deutlichsten Isotopenverschiebungen zeigen [6], kann ihnen (neben Ring und C–O–M-Deformationen) ein beträchtlicher C–O-Valenz-Anteil zugeordnet werden.

Zwischen 600–450 cm^{-1} sind die Metall–C- und Metall–O-Valenzschwingungen, neben weiteren Skelettdeformationen, zu erwarten. Für die Ga- und In-Verbindungen ist zumindest die Zuordnung der Metall–C-Vibrationen problemlos vorzunehmen, da die Lage dieser charakteristischen Schwingungen von einer Vielzahl spektroskopischer Untersuchungen her wohl bekannt ist: für $\text{Me}_2\text{Ga-Trop}$ (Me_2InTrop) liegt die $\nu_{\text{as}}(\text{GaC}_2)$ ($\nu_{\text{as}}(\text{InC}_2)$) bei 596 (540) cm^{-1} , das symmetrische Pendant bei 546 (498) cm^{-1} . Für die wenig typischen Metall–O-Valenzen verbleiben, zusammen mit 7-Ring – und/oder C–O–M-Deformationsbewegungen, im genannten Bereich Banden bei 608 und 570 (590 und 525) cm^{-1} .

Einen weitaus grösseren Aussagewert besitzt dieser Frequenzbereich aber für die Zinnverbindung. Im Falle einer oktaedrischen Koordination des Zentralatoms mit *trans*-ständigen Sn-Methylgruppen muss für die SnC_2 -Valenzen strenge IR/Ramanalternanz festgestellt werden können; besitzt das Dimethylzinn-ditropolonat aber eine Struktur, die derjenigen des Dimethylzinn-bis(8-hydroxichinolats) mit *cis*-ständigen Methylgruppen entspricht [7], dann tritt sowohl die symmetrische als auch die asymmetrische SnC_2 -Vibration in beiden Spektrenarten in Erscheinung. Die Messergebnisse stehen mit der letztgenannten Überlegung in Einklang: $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_2)$ wird bei 540 cm^{-1} , $\nu_s(\text{SnC}_2)$ bei 512 cm^{-1} frequenzgleich im IR und Raman beobachtet, für die SnO-Valenz- und Sn–O–C- bzw. Ring-deformationsbewegungen stehen hier noch die Banden bei 595, 555 u. 535 cm^{-1} zur Diskussion.

Schliesslich liefert der Vergleich der Spektren des festen und des in CCl_4 oder Benzol gelösten Dimethylgalliumkomplexes noch einen (schwachen) Hinweis auf mögliche Assoziationen der Monomeren im Kristallverband. Zu dieser Annahme veranlassen uns die deutlichen Veränderungen im Bereich der frequenzhöheren C–O-Schwingung oberhalb 1300 cm^{-1} . Während nämlich die Lösung bei 1365 cm^{-1} nur eine IR- bzw. frequenzgleiche Ramanbande zeigt, beobachtet man im Feststoffspektrum eine relativ starke Aufspaltung (1380 und 1335 cm^{-1}), die nicht mit dem Schlagwort "Kristalleffekt" abgetan werden kann, weil in keinem anderen Teil der Spektren adäquate Änderungen auftreten. Wir nehmen daher an, dass das in Lösung (und im Gaszustand) monomere Dimethylgalliumtropolonat im Festkörper, unter Erhöhung der Koordinationszahl des Metallatoms von 4 auf 5 oder 6, assoziiert ist, wobei die O-Atome der Tropolonatreste von Nachbarmolekülen als zusätzliche Koordinationspartner

des Ga fungieren, so dass entweder dimere Einheiten (KZ 5) oder polymere Ketten (KZ 6) resultieren.

Das dem Me_2GaTrop isomere Salicylaldehydato-dimethylgallium [8] stellt ein röntgenographisch bestätigtes Beispiel für eine Dimerisation (KZ 5) dar, die einfachen Dialkylmetallacetate des Ga und In [9] weisen im Festkörper Sechser-Koordination der Zentralatome auf und können als Muster für eine Polymerisation herangezogen werden. Eine abschliessende Klärung des Sachverhaltes konnte von der Röntgenstrukturanalyse des Dimethylgalliumtropolonats erwartet werden.

Kristallstrukturanalysen

Geeignete Einkristalle von Me_2GaTrop erhielten wir durch Umkristallisation frisch sublimierter Proben aus Benzol. Die Gitterkonstanten wurden aus den optimierten Winkelwerten von 24 ausgesuchten Reflexen durch Ausgleichsrechnung an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ bestimmt. Es wurden folgende Kristalldaten ermittelt: a 1062.3(2), b 933.8(2), c 1152.3(2) pm; β 125.91(1)°, V 925.8 × 10⁶ pm³, Z = 4; ρ (rönt.) 1.585 g/cm³. Ebenfalls an diesem Gerät erfolgte die Messung der Beugungsintensitäten (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan, ca. 100 K). Bis zu $2\theta_{\max}$ 60° konnten 2700 unabhängige Reflexe erfasst werden, von denen 293 eine Intensität $I < 2\sigma(I)$ hatten und als nicht beobachtet gewertet wurden. Die Intensitäten wurden in F -Werte umgerechnet und für die Verfeinerung, basierend auf der statistischen Varianz der Messwerte, gewichtet. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Die systematischen Auslöschungen ($h0l$: $l = 2n + 1$; $0k0$: $k = 2n + 1$) führen eindeutig zu der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ [10]. Die Ortsparameter des Galliums konnten einer Pattersonsynthese entnommen werden, die Lagen der restlichen Atome ergaben sich durch daran anschliessende Fourier- bzw. Differenz-Fourier-Synthesen. Die Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konvergierte mit anisotropen Temperaturfaktoren bei $R = 0.05$ *. Die Wasserstoffatome der Methylgruppe am Gallium konnten nicht lokalisiert werden, dagegen wurden die H-Atome des Tropolon-Ringes berücksichtigt und in die letzten Verfeinerungszyklen mit isotropen Temperaturfaktoren miteinbezogen. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 3 und 4 wiedergegeben, die Bezeichnungen der Atome sind Fig. 1 zu entnehmen.

Wie wir an Hand der spektroskopischen Befunde postulierten, ist damit für das Dimethylgalliumtropolonat die bicyclische Strukturform (7- und 5-Ringverknüpfung) erwiesen, in welcher der Tropolonatrest als zweizähliger Chelatligand auftritt. Im Gegensatz zur Lösung ist der Komplex im Festkörper über einen Ga_2O_2 -Vierring zweifach assoziiert; die Metallatome besitzen somit eine 5-er Koordination. Dieselbe verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung ist auch für das isomere Salicylaldehydato-dimethylgallium (hier liegt ein 6-/6-Ring-

* $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$. Die Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturparameter, der anisotropen Temperaturparameter sowie der Lagen der H-Atome können von den Autoren angefordert werden.

TABELLE 3

ORTSPARAMETER ($\times 10^4$) UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN (in pm^2) VON Me_2GaTrop

Atom	$x/a(\sigma)$	$y/b(\sigma)$	$z/c(\sigma)$	$U(\sigma)$
Ga	1016(1)	4201(1)	6765(1)	163(2)
O(1)	1145(4)	5885(4)	5804(4)	198(9)
O(2)	2890(4)	5220(4)	8448(4)	203(9)
C(11)	-475(7)	4453(8)	7226(7)	307(16)
C(12)	1914(7)	2510(7)	6495(6)	260(14)
C(1)	2254(6)	6800(6)	6608(5)	150(11)
C(2)	2420(6)	7993(6)	5990(5)	188(12)
C(3)	3472(7)	9124(6)	6612(6)	232(13)
C(4)	4685(7)	9351(6)	8038(6)	214(13)
C(5)	5157(7)	8465(7)	9195(6)	226(13)
C(6)	4551(6)	7185(6)	9236(6)	209(12)
C(7)	3256(6)	6399(6)	8131(5)	162(11)

bicyclus vor) [8] berichtet worden, so dass ein Vergleich der äquivalenten Strukturelemente möglich ist.

In beiden Fällen liegen die Atome Ga, C(11), C(12) (Ga-Methyl) und O(1) (fast) in einer Ebene, ober- bzw. unterhalb derer sich als weitere Ga-Koordinationspartner die O-Atome des zugehörigen (O(2)) bzw. des Nachbarkomplex-

TABELLE 4

BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL VON $\text{Me}_2\text{GaTrop}^a$

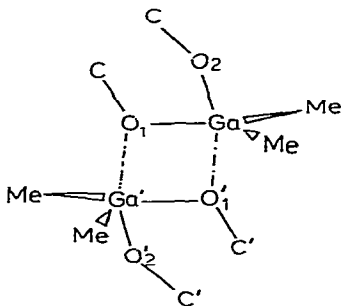
Abstände (pm)			
Ga—O(1)	197.4(5)	C(1)—C(2)	138.8(9)
Ga—O(2)	202.5(3)	C(2)—C(3)	139.2(8)
Ga—C(11)	195.9(10)	C(3)—C(4)	138.7(7)
Ga—C(12)	196.1(7)	C(4)—C(5)	138.8(9)
Ga—O(1')	246.3(3)	C(5)—C(6)	137.2(9)
O(1)—C(1)	130.2(6)	C(6)—C(7)	141.4(6)
O(2)—C(7)	129.0(8)	C(7)—C(1)	147.0(7)
Winkel (°)			
O(1)—Ga—O(2)	79.1(2)	Ga—O(2)—C(7)	114.9(3)
O(1)—Ga—C(11)	112.9(3)	O(1)—C(1)—C(2)	119.7(4)
O(1)—Ga—C(12)	110.6(3)	O(1)—C(1)—C(7)	113.7(5)
O(1)—Ga—O(1')	71.0(1)	C(2)—C(1)—C(7)	126.6(4)
O(2)—Ga—C(11)	100.4(2)	C(1)—C(2)—C(3)	130.6(5)
O(2)—Ga—C(12)	103.5(2)	C(2)—C(3)—C(4)	129.3(6)
O(2)—Ga—O(1')	150.0(2)	C(3)—C(4)—C(5)	127.5(6)
C(11)—Ga—C(12)	133.3(3)	C(4)—C(5)—C(6)	129.8(5)
C(11)—Ga—O(1')	89.9(2)	C(5)—C(6)—C(7)	130.5(5)
C(12)—Ga—O(1')	88.9(2)	O(2)—C(7)—C(1)	115.3(4)
Ga—O(1)—C(1)	117.1(3)	O(2)—C(7)—C(6)	119.0(5)
Ga—O(1)—Ga'	109.0(2)	C(1)—C(7)—C(6)	125.7(5)
C(1)—O(1)—Ga'	133.9(4)		

^a In Klammern die Standardabweichung, bezogen auf die letzte Dezimale.

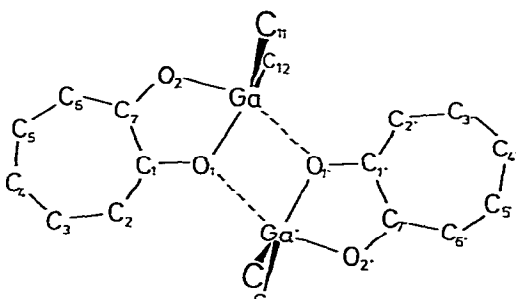
TABELLE 5
ÄQUIVALENTE BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL

Abstände (pm)	Dimethylgallium-tropolonat	Dimethylgallium-salicylaldehydat
C—O(1)	130.2	133.0
C—O(2)	129.0	122.9
Ga—O(1)(äq)	197.4	193.3
Ga—O(2)(ax)	202.5	212.7
Ga—O(1')(ax)	246.3	246.9
Ga—C(äq) Mittelwert	196.0	194.5
Winkel (°)		
O(2)—Ga—O(1')	150.0	164.4
O(1)—Ga—O(2)	79.1	88.9
C—Ga—C	133.3	136.6

liganden (O(1')) befinden. Praktisch identisch sind für beide Verbindungen die Ga—O(1')-Abstände der sich bei der Assoziation ausbildenden Ga₂O₂-Ringe, und auch die Abstände des Zentralatoms zum äquatorial angeordneten O(1)-



Atom zeigen keine extremen Diskrepanzen. Dagegen spiegelt sich die unterschiedliche "Herkunft" der O(2)-Atome, (einmal C=O-Doppel- zum anderen C—O-Einfachbindung) in sehr verschiedenen GaO(2)-Distanzen wider, was mit den jeweils zugehörigen C—O-Abstandswerten bestens korreliert.



Erstaunlich ist, dass auch die Ga—C-Bindungsabstände und -winkel Hinweise auf den Gesamtcharakter der Verbindung geben können. Vergleicht man die röntgenographischen Ergebnisse der beiden Komplexe mit denen anderer, zum Teil vollkommen verschiedener galliumorganischer Produkte mit sauerstoffhaltigen Chelatliganden, so lässt sich folgende grobe, aber bislang allgemein anwendbare Gesetzmässigkeit erkennen: Bei Ga—C-Abständen um 195 ± 1 pm betragen die C—Ga—C-Valenzwinkel der Me_2Ga -Gruppierungen in der Regel $134\text{--}136^\circ$ und man darf von Produkten mit hohen "ionischen Bindungsanteilen" also einer Polarisierung in Richtung $[\text{Me}_2\text{Ga}]^+ [\text{Ligand}]^-$ sprechen. In diesen Fällen betragen die Ga—O-Bindungslängen 204 ± 4 pm.

Ein zunehmend kovalenter Charakter der Komplexverbindung zeigt sich in einer Vergrößerung der Ga—C-Bindungen (bis 199 pm), parallel damit ist eine Verkleinerung des C—Ga—C-Winkels (bis 127°) und eine Verkürzung der Ga—O-Distanzen bis zu 195 pm (und darunter) festzustellen. Nach diesen "Regeln" zählt das Bis(dimethylgallium)oxalat [11], wie auch das Salicylaldehydato-dimethylgallium [8], zu "ionischen" Galliumorganen, während das isomere Tropolonat sehr gut mit der azentrischen Z-Form des Bis(dimethylgallium)-N-methyloxamids [1] vergleichbar ist. Einen noch kovalenteren Charakter weist zum Beispiel das tetramere Dimethylgalliumhydroxid [12] auf.

Einkristalle von $\text{Me}_2\text{SnTrop}_2$ wurden durch Umkristallisation aus einem Benzol/Toluol-Gemisch erhalten. Die Ermittlung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Beugungsintensitäten erfolgten ebenfalls auf dem Vierkreisdiffraktometer P2, unter den zuvor genannten Bedingungen. Durch Ausgleichsrechnung von 18 ausgesuchten und sodann optimierten Reflexen ergaben sich die folgenden Kristallgitterdaten: a 1052.0(3), b 1066.5(3), c 1399.3(2) pm; α 88.71(2), β 87.25(2) und γ 81.95(2) $^\circ$; V 1552×10^6 pm 3 ; $Z = 4$; $\rho(\text{rönt})$ 1.673 g/cm 3 . Bei der Messung der Beugungsintensitäten konnten bis $2\theta_{\text{max}}$ 48° 4834 unabhängige Reflexe erfasst werden, davon hatten 377 eine Intensität $I < 2\sigma(I)$ und wurden als nicht beobachtet gewertet. Von den beiden möglichen triklinen Raumgruppen $P1$ und $P\bar{1}$ [10], erschien letztere auf Grund der E -Wert-Statistik und den vier Formeleinheiten in der Elementarzelle von vornherein als die wahrscheinlichere und stellte sich auch im Laufe der Strukturbestimmung als richtig heraus. Die Lagen der beiden symmetrieunabhängigen Zinn-Atome wurden einer Pattersonsynthese entnommen, die der übrigen Atome sich anschliessenden Fourier- bzw. Differenz-Fourier-Synthesen. Die Ortsparameter der H-Atome der Tropolon-Ringe wurden berechnet; sie wurden in die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren mit einbezogen, selbst jedoch nicht verfeinert. Der R -Wert nach Abschluss der Verfeinerungen mit Einheitsgewichten und anisotropen Temperaturfaktoren betrug $R = 0.07$ *. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengefasst, Fig. 2 zeigt die Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle der Einheitszelle. Man erkennt die etwas verzerrt oktaedrische Umgebung des Zentralatoms: die Basisfläche des Oktaeders wird durch die Sauerstoffatome O(11) und O(12) der einen, durch das Sauerstoffatom O(21) der zweiten Tropolonatgruppierung, sowie durch das C(1)-Atom eines Methyliganden gebildet. Die Spitzenpositionen sind durch die Atome C(2) (zweiter Methylrest) und O(22) (zweiter Tropolonatrest) besetzt. Die Struktur der Verbindung entspricht derjenigen des schon zitierten Dimethylzinn-bis(8-hydroxichinolats) [7] mit ebenfalls *cis*-ständigen

TABELLE 6
ORTSPARAMETER ($\times 10^4$) UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN (in pm^2) VON $\text{Me}_2\text{SnTrop}_2$

Atom	Molekül 1					Molekül 2				
	$x/a(\sigma)$	$y/b(\sigma)$	$z/c(\sigma)$	$U(\sigma)$		$x/a(\sigma)$	$y/b(\sigma)$	$z/c(\sigma)$	$U(\sigma)$	
Sn	2766(1)	2338(1)	4007(1)	213(3)		7619(1)	2215(1)	881(1)	219(3)	
O(11)	1273(7)	1252(7)	3751(6)	215(19)		6059(8)	1154(8)	1140(6)	249(20)	
O(12)	990(7)	3535(7)	4396(6)	226(19)		5916(8)	3387(7)	370(7)	283(21)	
C(11)	131(11)	1700(11)	4024(8)	183(26)		4928(10)	1649(10)	878(8)	192(26)	
C(12)	-872(12)	928(12)	4009(9)	277(30)		3925(12)	938(12)	982(10)	313(32)	
C(13)	-2146(10)	1213(11)	4259(9)	286(31)		2593(12)	1243(11)	827(10)	315(33)	
C(14)	-2880(10)	2300(11)	4537(9)	230(28)		1941(11)	2388(12)	474(10)	321(33)	
C(15)	-2476(11)	3459(11)	4676(8)	193(26)		2479(11)	3453(11)	206(8)	185(26)	
C(16)	-1239(10)	3788(10)	4606(8)	160(25)		3728(11)	3697(10)	191(8)	185(26)	
C(17)	-69(11)	2999(10)	4369(8)	166(25)		4864(11)	2931(11)	469(9)	207(27)	
O(21)	3794(7)	3479(7)	4881(5)	196(18)		8760(7)	3423(7)	60(5)	188(18)	
O(22)	2443(8)	1778(7)	5512(6)	240(20)		7628(7)	1673(8)	-622(6)	276(21)	
C(21)	3912(11)	3176(10)	5773(8)	178(26)		8924(9)	3252(10)	-852(8)	183(26)	
C(22)	4690(12)	3790(11)	6327(9)	274(30)		9685(10)	4014(11)	-1390(9)	223(28)	
C(23)	5091(11)	3588(12)	7251(9)	262(30)		71(12)	4020(13)	-2348(9)	313(32)	
C(24)	4703(13)	2690(13)	7932(9)	340(34)		9750(12)	3267(13)	-3076(9)	299(31)	
C(25)	3765(12)	1893(12)	7855(9)	320(33)		8977(16)	2325(12)	-2993(9)	351(35)	
C(26)	3121(11)	1735(11)	7068(8)	250(29)		8334(14)	1912(12)	-2206(9)	313(32)	
C(27)	3128(9)	2203(11)	6137(8)	177(25)		3259(11)	2239(10)	-1243(8)	174(25)	
C(1)	4202(11)	668(11)	3786(9)	257(29)		9001(12)	552(11)	1174(10)	300(32)	
C(2)	2985(13)	3633(13)	2822(9)	356(35)		7515(15)	3479(13)	2056(19)	426(39)	

TABELLE 7

BINDUNGSABSTÄNDE (in pm) UND -WINKEL (in °) VON $\text{Me}_2\text{SnTrop}_2^a$

Abstände (pm)	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 1	Molekül 2
Sn—C(1)	217.3(11)	217.5(12)	Sn—C(2)	215.6(13)
Sn—O(11)	214.3(8)	213.4(9)	Sn—O(21)	215.8(8)
Sn—O(12)	218.0(7)	217.7(8)	Sn—O(22)	220.3(8)
O(11)—C(11)	127.3(13)	129.9(13)	O(21)—C(21)	128.9(13)
C(11)—C(17)	146.1(16)	146.4(16)	C(21)—C(27)	148.1(16)
C(11)—C(12)	142.8(18)	138.3(18)	C(21)—C(22)	139.1(18)
C(12)—C(13)	136.2(16)	141.9(18)	C(22)—C(23)	138.2(18)
C(13)—C(14)	135.3(16)	140.6(17)	C(23)—C(24)	142.2(19)
C(14)—C(15)	138.3(17)	137.5(18)	C(24)—C(25)	140.0(20)
C(15)—C(16)	139.3(16)	137.4(17)	C(25)—C(26)	134.5(18)
C(16)—C(17)	141.9(14)	141.6(15)	C(26)—C(27)	138.5(16)
C(17)—O(12)	132.4(14)	127.0(15)	C(27)—O(22)	128.9(14)
Winkel (°)				
O(11)—Sn—O(12)	73.6(3)	73.5(3)	C(17)—C(11)—C(12)	123.3(10)
O(11)—Sn—O(21)	153.3(3)	155.3(3)	C(11)—C(12)—C(13)	129.7(11)
O(11)—Sn—O(22)	83.9(3)	87.3(3)	C(12)—C(13)—C(14)	132.6(12)
O(11)—Sn—C(1)	90.3(4)	91.0(4)	C(13)—C(14)—C(15)	127.2(10)
O(11)—Sn—C(2)	109.3(4)	105.3(5)	C(14)—C(15)—C(16)	129.4(10)
O(12)—Sn—O(21)	89.4(3)	87.9(3)	C(15)—C(16)—C(17)	128.1(10)
O(12)—Sn—O(22)	77.8(3)	77.4(3)	C(16)—C(17)—C(11)	129.1(11)
O(12)—Sn—C(1)	161.1(4)	160.4(4)	Sn—O(21)—C(21)	118.7(7)
O(12)—Sn—C(2)	86.8(4)	87.1(4)	O(21)—C(21)—C(27)	115.1(10)
O(21)—Sn—O(22)	72.3(3)	72.6(3)	C(21)—C(27)—O(22)	115.1(10)
O(21)—Sn—C(1)	101.8(4)	102.9(4)	C(27)—O(22)—Sn	117.2(7)
O(21)—Sn—C(2)	89.6(4)	89.6(4)	O(21)—C(21)—C(22)	120.1(10)
O(22)—Sn—C(1)	91.0(4)	90.1(4)	O(22)—C(27)—C(26)	120.5(11)
O(22)—Sn—C(2)	156.1(4)	156.6(4)	C(27)—C(21)—C(22)	124.8(10)
C(1)—Sn—C(2)	108.2(5)	109.0(5)	C(21)—C(22)—C(23)	132.6(12)
Sn—O(11)—C(11)	118.2(7)	118.3(7)	C(22)—C(23)—C(24)	127.1(12)
O(11)—C(11)—C(17)	116.7(10)	114.7(10)	C(23)—C(24)—C(25)	128.4(12)
C(11)—C(17)—O(12)	114.7(9)	116.8(10)	C(24)—C(25)—C(26)	126.1(12)
C(17)—O(12)—Sn	116.2(6)	116.7(7)	C(25)—C(26)—C(27)	135.7(12)
O(11)—C(11)—C(12)	120.0(10)	118.9(10)	C(26)—C(27)—C(21)	124.4(11)
O(12)—C(17)—C(16)	116.1(9)	118.0(10)		

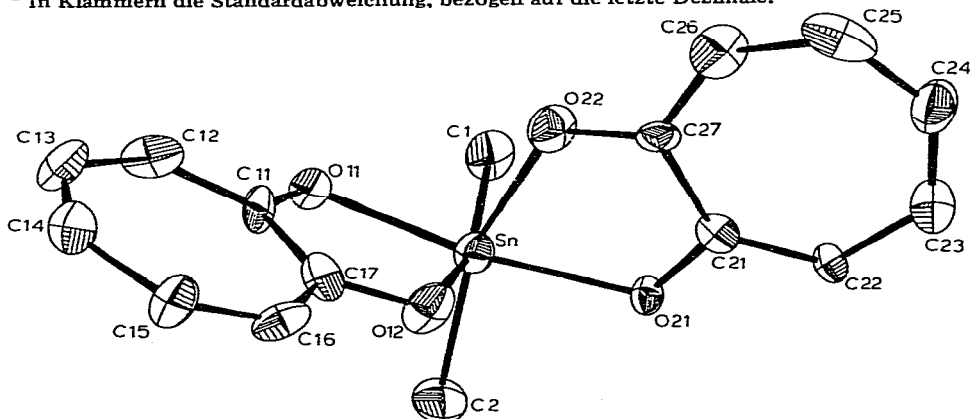
^a In Klammern die Standardabweichung, bezogen auf die letzte Dezimale.Fig. 2. Molekülstruktur von $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Trop})_2$. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das ORTEP-Programm [13] verwendet.

TABELLE 8
PRÄPARATIVE UND ANALYTISCHE DATEN

α -Tropolon g (mmol)	Alkylkomponente g (mmol)	Ausbeute ^a an	Analysenwerte (gef. (ber.) (%))			
			C	H	Metal	Cl
1,22(10,42)	1,20(10,5) GaMe ₃	95% Me ₂ GaTrop	48,98 (48,93)	5,05 (5,02)	31,58 (31,56)	—
1,60(13,66)	2,22(13,9) InMe ₃ als Etheral	84% Me ₂ InTrop	40,60 (40,64)	4,19 (4,17)	43,17 (43,16)	—
1,06(8,97)	1,40(9,0) MeGaCl ₂	25% MeGaClTrop	39,45 (39,32)	3,32 (3,34)	28,85 (28,89)	14,64 (14,69)
2,02(17,25)	1,91(8,7) Me ₂ SnCl ₂	28% Me ₂ Sn(Trop) ₂	49,46 (49,15)	4,12 (4,12)	— (30,36)	—

^a Die Ausbeutebestimmungen erfolgten nach einmaliger Umkristallisation oder Sublimation, für die Analysen sind erst nach 2 Reinigungsoperationen Proben entnommen worden.

Methylresten. Für die Bindungsabstände und -winkel innerhalb der Tropolonatgruppen sind im Vergleich zum Galliumderivat bzw. zum Chloro- oder Hydroxizinntritropolonat (mit 7-fach koordiniertem Zinn) [14] keine markanten Unterschiede zu erkennen, so dass auf die dortigen Diskussionen verwiesen werden kann.

Experimentelles

Für die Darstellung des α -Tropolons [15] und des Lithiumtropolonats [5] verweisen wir auf erprobte Literaturvorschriften. Ebenso ist den Verfahren zur Gewinnung von Gallium- oder Indiumalkylderivaten nichts hinzuzufügen: Dimethylzinnchlorid wurde käuflich erworben und durch eine einmalige Vakuumsublimation gereinigt.

Die in Tabelle 8 angegebenen α -Tropolonmengen wurden in einem kleinen Zweihalskolben in 10–20 ml getrocknetem Pentan unter sorgfältigem Luftabschluss gelöst und darauf tropfenweise mit der Pentanlösung (ebenfalls etw. 10 ml) der Trimethyle des Galliums bzw. Indiums versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung ist der Reaktionsrückstand entweder aus Toluol umkristallisiert oder im Vakuum sublimiert worden (s. dazu Tab. 1). Kommt die "Salzmethode" zum Einsatz, so wird zunächst zum vorgelegten α -Tropolon die stöchiometrische Menge einer etherischen Lithiummethyl- oder besser Lithiumbutyllösung hinzugegeben. Erst nach Ende der auch hierbei stattfindenden Alkanentwicklung fügt man zur entstandenen Aufschlammung von LiTrop die Lösung des Methylmetallchlorids rasch hinzu. Bei etwas erhöhter Temperatur (35–40°C) wird etwa 5 Stunden weitergerührt; anschliessend filtriert man von ungelösten Anteilen ab und reinigt das im Filtrat enthaltene Tropolonat wie beschrieben.

Die Schwingungsspektren wurden mit einem IR-Gerät der Firma Perkin-Elmer, Modell 283, sowie einem Ramanspektrophotometer Coderg PH 0 aufgenommen, als Erregerlinie diente hier die grüne 5145 Å-Linie eines Argonlasers. Für die ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektren standen die Bruker-Geräte WP 60 FT, HX 90 E und HFX 90 FT zur Verfügung, während für die Massenspektren ein Gerät der Firma Varian (MAT 711) eingesetzt werden konnte. Alle für die beiden Strukturbestimmungen erforderlichen Berechnungen sind mit dem Programmsystem "X-Ray 76" [16] an den Rechenanlagen Cyber 174 und CDC 6600 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart durchgeführt worden. Die Atomformfaktoren wurden bei den Strukturfaktorrechnungen nach Cromer und Mann [17] parametrisiert.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügigen finanziellen Unterstützungen.

Literatur

1. P. Fischer, R. Gräß und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, **144** (1978) 95; P. Fischer, R. Gräß, J. J. Stezowski und J. Weidlein, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 6131; R. Gräß, Dissertation, Universität Stuttgart, 1979.

- 2 F. Gerstner, W. Schwarz, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 175 (1979) 33; F. Gerstner, Dissertation, Universität Stuttgart, 1980.
- 3 T. Halder, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *J. Naturforsch.*, B, 35 (1980) 773; T. Halder, Dissertation, Universität Stuttgart, 1981.
- 4 H.-U. Schwering, H. Olapinski, E. Jungk und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) 315.
- 5 J. Selbin und J.D. Ortego, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 313; I. Waller, Zulassungsarbeit, Universität Stuttgart, 1981.
- 6 H. Junge, *Spectrochim. Acta* 24A (1968) 1957.
- 7 E.O. Schlemper, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2012.
- 8 S.J. Rettig, A. Storr und I. Trotter, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 1278.
- 9 H.-D. Hausen und H.-U. Schwering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 398 (1973) 119.
- 10 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, England 1969.
- 11 H.-D. Hausen, K. Mertz und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 7.
- 12 G. Smith und J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3907.
- 13 C.K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794 Oak Ridge National Laboratory, Tennessee USA 1965.
- 14 J.J. Park, D.M. Collins und J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3636.
- 15 A.S. Mubaik, T.V. Lec und M. Stanley, *Synthesis*, (1977) 158; H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 1326, und die jeweils dort gegebene Lit.
- 16 *The X-Ray System*, Version of 1976, J.M. Stewart (ed): Technical Report TR 446 of the Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland (USA).
- 17 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst. A*, 24 (1968) 321.