

**BIS(DIMETHYLMETALL(III)GLYOXIMATO)METALLATE(II)
 (METALL(III) = Al, Ga, In, METALL(II) = Ni, Pd, Pt, Cu) ***

U. KOHLER, H.-D. HAUSEN und J. WEIDLEIN*

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

(Eingegangen den 16. März 1984)

Summary

When the trimethyl derivatives of aluminium, gallium and indium react with glyoximato metallates, $(R_2C_2N_2(O)OH)_2Met^{II}$ ($R = H, CH_3$; $Met^{II} = Ni, Pd, Pt, Cu$), in a 2/1 molar ratio, 2 mol of methane are evolved and monomeric bis(dimethylmetal(III)glyoximato)metallates(II) (metal(III) = Al, Ga, In) are formed in high yields. The vibrational and NMR spectra of the new complexes were measured and were partly resolved. The X-ray structure determinations of two of these compounds show non-planar structures of approximate C_{2h} and C_2 symmetry, respectively, with weak metal(III) \cdots metal(II) π -interactions.

Zusammenfassung

Aluminium-, Gallium- und Indiumtrimethyle reagieren mit Glyoximatometallaten, $(R_2C_2N_2(O)OH)_2Met^{II}$ ($R = H, CH_3$; $Met^{II} = Ni, Pd, Pt, Cu$), im Molverhältnis 2/1, wobei neben 2 Mol Methan monomere Bis(dimethylmetall(III)glyoximato)metallate(II) (Metall(III) = Al, Ga, In) in hohen Ausbeuten gebildet werden. Die Schwingungs- und NMR-Spektren der Komplexe wurden vermessen und teilweise zugeordnet. Die Röntgenstrukturanalysen zweier Verbindungen zeigen nicht-planare Strukturen, angenähert der Symmetrie C_{2h} bzw. C_2 , mit schwachen Metall(III) \cdots Metall(II)- π -Wechselwirkungen.

Einleitung

Wie die Röntgenstrukturanalysen von Bis(butandiondioximato)- und Bis(ethandialdioximato)-Komplexen (im folgenden soll—wie bisher üblich—von Dimethylglyoximaten (abgekürzt DMG) und Glyoximaten (G) die Rede sein) des Nickels [1,3], Palladiums, Platins [2,3] und Kupfers [4] zeigen, sind die Metall(II)-Ionen im Kristall (z.T.) durch schwache Bindungen miteinander verknüpft; ausserdem be-

* Herrn Professor Eckhard Allenstein zum 60. Geburtstag gewidmet.

stehen noch weitere intermolekulare Wechselwirkungen, welche möglicherweise für die hohe analytische Spezifität einiger dieser Komplexe verantwortlich sind [5]. Substituiert man die relativ aciden H-Atome der mehr oder minder symmetrischen O-H ··· O-Brückenbindungen z.B. durch M^3X_2 -Gruppierungen, was durch Umsetzung der Metallglyoximate mit M^3X_3 -Verbindungen ($M^3 = B; X = F, Et, Ph, OMe$ [6,7] bzw. $M^3 = Al; X = Cl, i-Bu, Ph, O-i-Pr$) [8]) unter Abspaltung von HHal oder HR leicht möglich ist, so gelangt man zu neuartigen Komplexen, in denen das Metallglyoximatgerüst praktisch unverändert vorliegt [9,10]. Die Röntgenstrukturanalyse von Bis(bordifluordimethylglyoximato)-Nickel(II), $(BF_2)_2[Ni(DMG)_2]$ [9], lässt aber im Vergleich zum Ausgangsprodukt $Ni(DMGH)_2$ [1] eine Verkürzung der Ni ··· Ni-Distanz (auf etwa 320 pm) benachbarter Moleküle erkennen, so dass hier dimere Einheiten diskutiert worden sind.

Wir vermuteten bei vergleichbaren Komplexen mit grösseren Zentral-Metallatomen noch ausgeprägtere π - π -Wechselwirkungen benachbarter Moleküle und unterzogen daher die Umsetzungsprodukte von $Met(DMGH)_2$ und $Met(GH)_2$ ($Met = Ni, Pd, Pt, Cu$) mit einfachen Elementtrimethylen M^3Me_3 ($M^3 = Al, Ga, In; Me = CH_3$) eingehenden physikalischen und z.T. auch röntgenographischen Studien.

Synthese und Eigenschaften

Die Darstellung der Komplexe des Typs $(M^3Me_2)_2[Met(DMG)_2]$ bzw. $(M^3Me_2)_2[Met(G)_2]$ ($Met = Ni, Pd, Pt, Cu$ und $M^3 = Al, Ga, In$) erfolgte nach der gasvolumetrisch gut zu verfolgenden "HX-Methode" [z.B. 11] durch Umsetzung des jeweiligen Glyoximats mit einem Metalltrimethyl im Molverhältnis 1/2. Als Lösungsmittel für die schwach exotherm verlaufenden Reaktionen haben sich Benzol und Toluol bewährt, da die resultierenden Komplexe in diesen Lösungsmitteln einigermassen löslich sind. In Kohlenwasserstoffen (Pentan, Hexan) und auch in Ether ist die Löslichkeit dagegen verschwindend gering. Durch Umkristallisation der Reaktionsprodukte aus Toluol oder Benzol/Chloroformgemischen erhält man feinkristallines Material von guter analytischer Qualität. Alle Metall(III)-Metallat-Komplexe sind intensiv farbig, doch unterscheidet sich die Farbe in der Regel nicht gravierend (Ausnahme: Pt-Derivat) von derjenigen des aciden Ausgangskomplexes. Der meist unter heftigen Lichterscheinungen einsetzenden thermischen Zersetzung (etwa zwischen 200–300 °C) geht eine deutliche Farbvertiefung der Probe voran, nur für $(GaMe_2)_2[Ni(DMG)_2]$ konnte mit 248–249 °C ein Schmelzpunkt (knapp unterhalb der Zersetzungstemperatur) ermittelt werden. Aus Gründen der thermischen Instabilität ist von Reinigungsversuchen durch Vakuumsublimation dringend abzuraten! Die Komplexe sind gegenüber Luftsauerstoff bemerkenswert stabil, die Einwirkung von Feuchtigkeit führt dagegen—mit unterschiedlicher Geschwindigkeit—zur Rückbildung des Ausgangsglyoximats (erkennlich an der Farbe) und im Falle des Aluminiumderivats unter spontaner Methanentwicklung auch zur Spaltung der Al-Methyl-Bindungen.

$(AlMe_2)_2[Met(G)_2]$ -Komplexe sind nach der zitierten "Säuremethode" [11] nicht analysenrein zu erhalten, da neben der Methaneliminierung in unkontrollierbarer Weise auch Einschubreaktionen stattfinden. Daher muss auf die "Salzmethode" [11] zurückgegriffen werden, bei der allerdings noch Probleme bei der Abtrennung des als Nebenprodukt anfallenden LiCl gelöst werden müssen. Die in Tab. 1. aufgezählten Komplexe sind alle nach dem HX-Verfahren erhalten worden, die Farben der

TABELLE 1

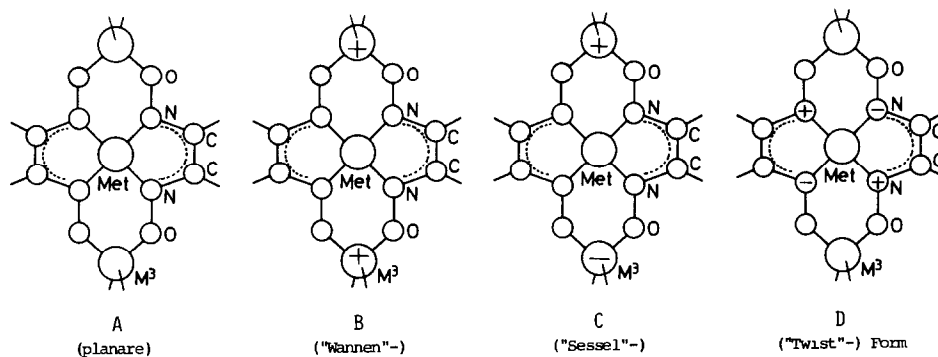
BIS(DIMETHYLMETALLDIMETHYLGLYOXIMATO)- UND BIS(DIMETHYLMETALLGLYOXIMATO)METALLATE(II)

Verbindung		Zersetzungsbereich, $T \pm 5^\circ \text{C}$	Farbe [12]
$(\text{Me}_2\text{Al})_2[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2)_2]$	(1)	190	orange (C30/M60/Y90)
$(\text{Me}_2\text{Ga})_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2)_2]$	(2a)	245	dunkelrot (C60/M80/Y80)
$(\text{Me}_2\text{Ga})_2[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2)_2]$	(2b)	255	hellrot
$(\text{Me}_2\text{Ga})_2[\text{Pd}(\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2)_2]$	(2c)	Fp. 248–249 270	hellgrüngelb (C40/M80/Y99) (C30/M00/Y60)
$(\text{Me}_2\text{Ga})_2[\text{Pt}(\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2)_2]$	(2d)	285	olivgrün (C99/M10/Y99)
$(\text{Me}_2\text{Ga})_2[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2)_2]$	(2e)	195	braunschwarz (C99/M99/Y99)
$(\text{Me}_2\text{In})_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2)_2]$	(3a)	225	rotbraun (C60/M80/Y90)
$(\text{Me}_2\text{In})_2[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2)_2]$	(3b)	205	rot (C50/M80/Y80)
$\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2)_2]$	(4)	290	braun (C50/M80/Y99)

Komplexe sind nach den Farbtafeln der Europaskala [12] bestimmt worden und schliesslich soll zur Vereinfachung die hier getroffene Numerierung der Verbindungen im folgenden weiterverwendet werden.

Spektren und Strukturmöglichkeiten

Die Strukturen der Dimethylmetall-glyoximatokomplexe werden zweifellos durch die Grundkörper bestimmt [8–10], d.h. es ist stets mit einem planaren oder nur wenig von der planaren Anordnung abweichenden $\text{Met}(\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2)_2$ -Skelett zu rechnen. Bezieht man aber die M^3Me_2 -Gruppierungen in die Strukturbetrachtungen mit ein, dann sind neben der—aus Ringspannungsgründen sehr unwahrscheinlichen—ebenen Form (A) noch gewellte Strukturmodelle in Betracht zu ziehen, die wir in Anlehnung an die Nomenklatur bei gewellten Sechsringen als "Wannen"- (B), "Sessel"- (C) und "Twist"-Form (D) bezeichnen:



In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe treten die Signale der verschiedenen Protonen bzw. Kohlenstoffatome (H-entkoppeltes ^{13}C -Spektrum) bei Raumtemperatur stets streng einfach auf. Dies kann aber in keiner Weise zugunsten einer der Formen **A–D** ausgelegt werden, da einerseits für Strukturumwandlungen (z.B. **B** in **C** oder **D**) sicherlich keine hohen Energiebarrieren überwunden werden müssen und andererseits keine relevanten Unterschiede magnetisch nicht identischer Gruppen vorhanden sind, so dass auch keine Signalaufspaltungen erwartet werden können. Somit ist den Kernresonanzdaten im Grunde nur analytischer Aussagewert beizumessen. In Tab. 2 sind die Messwerte der Spektren zusammengefasst.

Schwingungsspektroskopisch sollte (nach der Theorie) zumindest zwischen den zentrosymmetrischen Strukturen **A** und **C** (Punktgruppe D_{2h} und C_{2h}) sowie den azentrischen Modellen **B** und **D** (Punktgruppe C_{2v} und D_2 oder C_2 , je nach Art der Verdrillung) zu unterscheiden sein. Da jedoch die intensive Färbung und die Lichtempfindlichkeit der Komplexe (im Laserlicht) die Registrierung einwandfreier Ramanspektren verhinderte (nur von den Verbindungen **2b** und **2c** waren partiell auswertbare Feststoffaufnahmen zugänglich), ist eine Gesamtzuordnung der Spektraldaten wenig sinnvoll, zumal Schwingungskopplungen über die Metallatome Met und M^3 hinweg kaum zu nennenswerten Gleich- und Gegentaktaufspaltungen führen werden. Wir ordnen aus diesen Gründen die Spektren in erster Näherung nur

TABELLE 2

WERTE DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN δ (ppm) DER BIS(DI-METHYLELEMENT(III)GLYOXIMATO)METALLATE 1–3 BEI RAUMTEMPERATUR ^a

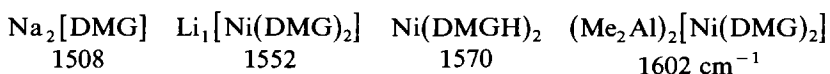
^1H -NMR				
Verbindung	$\delta(\text{C–H})$	$\delta(\text{C–CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_3\text{–M}^3)$	Lösungsmittel
1		1.83	0.20	C_6D_6
		2.12	–0.77	CDCl_3
2a	6.10		0.33	C_6D_6
	7.17		–0.09	CDCl_3
2b		1.75	0.38	C_6D_6
		2.10	–0.10	CDCl_3
2c		1.87	0.26	C_6D_6
		2.14	–0.30	CDCl_3
2d		1.98	0.22	C_6D_6
		2.19	–0.29	CDCl_3
3a	7.11		–0.07	CDCl_3
3b		1.68	0.36	C_6D_6
		2.01	–0.07	CDCl_3
DMGH ₂ [13]		2.01		Polysol- <i>d</i>
^{13}C -NMR				
Verbindung	$\delta(\overset{1}{\text{C}}=\text{N})$	$\delta(\text{CH}_3)(\text{–C})$	$\delta(\text{CH}_3)(\text{M}^3)$	Lösungsmittel
2b	157.23	12.39	–7.87	C_6D_6
2c	157.06	12.35	–7.68	C_6D_6
2d	158.61	12.57	–7.55	C_6D_6
DMGH ₂ [14]	153.1	9.2		DMSO

^a Für die ^1H -NMR-Spektren diente $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ bzw. CHCl_3 als interner Standard; Umrechnung auf die TMS-Skala mit $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{H})$ 7.25 bzw. $\delta(\text{CHCl}_3)$ 7.24 ppm. In den ^{13}C -Spektren war das mittlere Signal des C_6D_6 -Triplets bei 127.96 ppm Bezugspunkt.

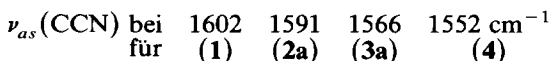
dem Dioximgerüst, den MetN_4 - und schliesslich den M^3Me_2 -Gruppierungen getrennt zu.

Die frequenzhöchsten Absorptionsbanden (und Ramanlinien) im Bereich unterhalb 1700 Wellenzahlen gehören fraglos dem Dioximgerüst an. Fast unabhängig von der Art der beiden Metallatome liegen die drei wichtigsten, stark miteinander gekoppelten Schwingungen dieses Molekülbausteins—die $\text{N}=\overset{\text{C}}{\text{C}}=\text{N}$ -Streckbewegungen—in sehr engen Grenzen (1500–1600 bzw. 1350–1400 cm^{-1}) und unterscheiden sich lediglich um 30–40 cm^{-1} beim Übergang von den Glyoxim- zu den Dimethylglyoxim-Komplexen. Nur eine dieser Schwingungen ist asymmetrischen Charakters (was ihre hohe IR-Intensität erkennen lässt), während die beiden anderen Vibrationen symmetrischer Art sind und somit intensiveren Ramanlinien zugeordnet werden müssen. In den Spektren von DMGH_2 [15] und dessen Natriumsalz Na_2DMG zeigen die genannten Schwingungen das für ein zentrosymmetrisches Bauprinzip der Symmetrie C_{2h} geforderte strenge Alternativverhalten. Auch für die Ausgangskomplexe $\text{Met}(\text{DMGH})_2$ wird bei der Spektrendiskussion Zentrosymmetrie zu Grunde gelegt [16–20], obwohl dies streng genommen den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen [1–4] z.T. widerspricht. In den IR-Spektren unserer Me_2M^3 -Glyoximatokomplexe sind stets mindestens zwei der drei NCCN -Skelettschwingungen zu beobachten, was aber aus den genannten Gründen höchstens als Hinweis, aber keinesfalls als Beweis für ein azentrisches Strukturprinzip gewertet werden darf.

Dennoch kann diesen Gerüstschwingungen ein Aussagewert beigemessen werden: z.B. lässt der Frequenzanstieg der asymmetrischen NCCN -Bewegung in der Reihe:



eine durch die “Liganden” Ni bzw. H oder AlMe_2 bedingte Bindungsverstärkung erkennen, während die Reihe



den zunehmend ionischen Charakter der Komplexe widerspiegelt und unseren Ergebnissen früherer Reihenuntersuchungen an homologen Al–Ga–In-Organylen entspricht [z.B. 21]. Die zugehörigen symmetrischen Bewegungen werden dagegen nur unwesentlich beeinflusst (z.B. liegt die frequenzhöhere Mode stets um 1520 cm^{-1}); ebenso ist weder bei der asymmetrischen, noch bei der symmetrischen Vibration ein markanter Einfluss des zentralen Metallatoms ($\text{Met} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}$) zu erkennen.

In den IR-Spektren aller DMG-Komplexe treten zwischen etwa 1250 und 950 cm^{-1} jeweils drei sehr starke Absorptionen auf; in den Spektren der Glyoximatohomologen ist hier nur eine Bande vergleichbarer Intensität zu erkennen. In diesem Bereich sind neben den NO -Valenzschwingungen auch die $\text{C}-\text{CH}_3$ -Vibrationen (sowie verschiedene CH - bzw. CH_3 -Deformationen) zu erwarten [22]. Wegen ausgeprägter Schwingungskopplungen (z.B. mit den Bewegungen des NCCN -Skeletts) kann von “charakteristischen Schwingungen” keine Rede sein, dennoch kann den nur bei den DMG-Komplexen auftretenden Absorptionen zwischen 1200–1240 cm^{-1} bzw. 970–990 cm^{-1} hoher CH_3 - C -Valenz- bzw. CH_3 -Deformationsschwingungscharakter zugebilligt werden, während die Bande um 1100 cm^{-1} hauptsächlich

durch eine NO-Streckbewegung bedingt ist. Gegenüber $\text{Na}_2[\text{DMG}]$ bedeutet dies einen Anstieg um etwa 100 Wellenzahlen, was aber durch die koordinative Beanspruchung der Stickstoffatome durch die Zentralmetalle Ni, Pd, Pt oder Cu zwanglos erklärt werden kann. Ein nennenswerter Einfluss der M^3Me_2 -Gruppierung auf die Lage der NO-Vibration ist nicht feststellbar.

Die starke Wechselwirkung der N–O-Bewegung mit den genannten C–CH₃-Schwingungen tritt beim Vergleich mit den Glyoximatokomplexen besonders augenfällig zutage, denn in den IR-Spektren von **2a** und **3a** ist diese N–O-Vibration der starken Absorptionsbande bei etwa 1180 (**2a**) und 1200 cm^{-1} (**3a**) zuzuordnen (sie liegt damit in enger Nachbarschaft zu einer “in-plane”-CH-Deformation des Glyoximgerüsts). Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung wichtiger Frequenzwerte der Glyoximato-Reste aus den Spektren der omplexe 1–4.

Die Schwingungen des Zentralgerüsts MetN_4 sollten eigentlich die besten Hinweise auf ein zentrosymmetrisches oder azentrisches Strukturprinzip der Komplexe liefern. Da diese Vibrationen aber zwischen 300–550 cm^{-1} zu erwarten sind und somit im Bereich der M^3C_2 - und M^3O_2 -Valenz- sowie einer Reihe von Glyoximgerüst-Deformationsschwingungen liegen, ist eine gesicherte Zuordnung und damit relevante Strukturaussage—vor allem auch wegen unzureichender Ramandaten—ausgeschlossen.

Eine der Absorptionen unterhalb 550 cm^{-1} zeigt einen deutlichen Frequenzgang in der homologen Reihe der $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ -Komplexe: **1** (507 cm^{-1}) - **2b** (482 cm^{-1}) - **3b** (443 cm^{-1}). Diese Bande kann mit Sicherheit nur durch eine M^3O_2 -Streckbewegung (ν_{as}) bedingt sein. Wie der Vergleich der verschiedenen Dimethylgalliumderivate zeigt (**2b** (482 cm^{-1}) - **2c** (467 cm^{-1}) - **2d** (474 cm^{-1}) - **2e** (464 cm^{-1})), ist aber auch diese Schwingung mit anderen Gerüstbewegungen gekoppelt, also keineswegs charakteristisch. Ihr symmetrisches Pendant (zwischen 250–330 cm^{-1} erwartet) ist nicht zweifelsfrei zu lokalisieren. Dagegen bereitet die Zuordnung der M^3C_2 -Valenzen bzw. $\text{CH}_3(\text{M}^3)$ -Deformationsschwingungen keinerlei Probleme und ist durch zahlreiche Vergleichsmöglichkeiten abgesichert [22].

Von den übrigen in Tab. 4 genannten Frequenzen ist mindestens eine von hohem MetN_4 -Charakter, während den anderen (neben MetN_4 -Anteilen) vornehmlich Gerüstdeformationscharakter zuzuordnen ist. Zieht man die Spektren der Ausgangskomplexe $\text{Met}(\text{DMGH})_2$ [17,18,20] und $\text{Met}(\text{GH})_2$ [16] (bei denen auf Grund von Berechnungen eine Abstufung der Met–N-Kraftkonstante nach $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Cu} > \text{Ni}$ ermittelt wurde) zum Vergleich heran, so ist allgemein eine Frequenzerniedrigung dieser Met–N-“haltigen” Vibrationen festzustellen, was für eine Bindungslockerung spricht. Die endgültige Klärung der Strukturgegebenheiten bei den Dimethylmetallglyoximatokomplexen muss der Röntgenstrukturanalyse zweier Vertreter dieser Substanzklasse vorbehalten bleiben.

Röntgenstrukturanalyse von **2a** und **2d**

Durch Optimieren der Winkelwerte ausgesuchter Reflexe (bei **2a** waren dies 24 Reflexe $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$, bei **2d** 25 Reflexe $25^\circ < 2\theta < 40^\circ$) und anschließender Verfeinerung der Messwerte ergaben sich folgende Kristalldaten: **2a**: monoklin, Raumgruppe $C2/c$; a 2025.1(3), b 918.1(1), c 845.8(1) pm; β 102.2(5)°; V 1536.9(3) $\times 10^6$ pm³; ρ_{ro} 1.86 g/cm³; $Z = 4$. **2d**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; a 618.5(1), b 751.7(2), c 1030.7(2) pm; α 92.9(1), β 102.9(1), γ 90.1(1)°; V 466.4(2) $\times 10^6$ pm³; ρ_{ro} 2.22 g/cm³; $Z = 1$.

Bis zu einem $\theta_{\max} = 30^\circ$ wurden bei **2a** 2245 (2725 bei **2d**) unabhängige Reflexe registriert, wovon 762 (204) eine Intensität $I < 2\sigma(I)$ hatten und als nicht beobachtet gewertet wurden. Die Lösung beider Strukturen gelang über Patterson-Methoden. Diese ergaben jeweils die Lagen der Met- und M^3 -Atome. Durch diese sollten zumindest die Vorzeichen der stärksten der beobachteten Reflexe bestimmt sein. Nachfolgende Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen ergaben die Lagen der übrigen Nichtwasserstoff-Atome. Bei **2a** wurden die Ortsparameter der Wasserstoffatome berechnet und auch durch Differenz-Synthesen bestätigt; sie blieben aber von der Verfeinerung ausgeschlossen. Die H-Atome von **2d** sind bei der Strukturbestimmung nicht berücksichtigt worden.

Die Verfeinerungen der Atomparameter mit zunächst isotropen und dann anisotropen Temperaturparametern konvergierten für **2a** bei $R = 0.12$ (isotrop) und

TABELLE 5

ORTSPARAMETER ($\times 10^4$) UND TEMPERATURPARAMETER FÜR **2a** UND **2d** (Der Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2)$ ist in Einheiten von pm^2 angegeben. In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen)

	Atom	x/a	y/b	z/c	U
2a	Ni	0	3272(2)	2500	309(5)
	Ga	1393(1)	2267(1)	5639(1)	474(4)
	O(1)	1441(3)	3608(7)	3904(6)	462(21)
	O(2)	-566(3)	3086(7)	-998(6)	471(22)
	N(1)	947(3)	3421(7)	2603(7)	357(22)
	N(2)	-29(3)	3212(7)	230(7)	346(21)
	C(1)	1107(4)	3539(9)	1239(9)	423(29)
	C(2)	545(4)	3382(9)	-152(9)	400(28)
	C(3)	2086(5)	2876(12)	7471(11)	634(39)
	C(4)	1206(7)	337(13)	4617(13)	698(41)
	H(1)	1595	3728	1122	
	H(2)	606	3410	-1313	
	H(31)	2006	3905	7829	
	H(32)	2552	2839	7234	
	H(33)	2070	2196	8407	
	H(41)	877	442	3562	
	H(42)	1011	-318	5346	
	H(43)	1637	-90	4427	
	Die erste Zahl der Indizes der H-Atome entspricht dem Index des zugehörigen C-Atoms. Die H-Atome blieben von der Verfeinerung ausgeschlossen. Bei Strukturfaktorenrechnungen erhielten sie den Temperaturfaktor des zugehörigen C-Atoms				
2d	Pt	0	0	0	300(2)
	Ga	2982(2)	-2429(1)	2622(1)	382(3)
	N(1)	2697(10)	-1438(9)	5(6)	334(17)
	N(2)	-99(12)	-440(9)	-1973(6)	377(19)
	O(1)	4187(10)	-1902(8)	1105(6)	449(18)
	O(2)	-1858(11)	110(8)	-2927(6)	441(18)
	C(1)	3128(14)	-1968(10)	-1146(8)	374(22)
	C(2)	1434(14)	-1389(10)	-2277(8)	378(22)
	C(11)	5087(16)	-3038(13)	-1295(9)	535(30)
	C(21)	1470(19)	-1878(14)	-3704(9)	484(27)
	C(3)	5646(18)	-2706(14)	4027(10)	561(31)
	C(4)	443(17)	-4113(14)	2023(11)	575(32)

$R = 0.065$ (anisotrop); für **2d** bei $R = 0.063$ (isotrop) und $R = 0.044$ (anisotrop) ($R = \Sigma \omega(|F_0| - |F_c|) / \Sigma \omega |F_0|$). Bei den Strukturfaktorenrechnungen wurden die Atomformfaktoren von Cromer und Mann [23] benutzt. Die F_0 -Werte waren bei Verfeinerungen mit Gewichten versehen, für deren Berechnung die Standardabweichungen aufgrund der statistischen Fehler der Messungen dienten. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in den Tab. 5 und 6 zusammengefasst. Zur Erklärung dient Fig. 1a und b.

Die Bindungsabstände im Glyoximat- und Dimethylglyoximatrest stimmen im Mittel gut mit denen der Grundkörper $\text{Ni}(\text{GH})_2$ [3] und $\text{Pt}(\text{DMGH})_2$ [2] überein. Die Substitution der aciden H-Atome der O-H...O-Brücken durch Me_2Ga -Gruppen führt allerdings zu deutlichen Verlängerungen der Met-N-Abstände (Mittelwerte: in **2a** 190.8(7), in $\text{Ni}(\text{GH})_2$ 187.4(4) pm bzw. in **2d** 200.9(13), in $\text{Pt}(\text{DMGH})_2$ 196(2) pm). Eine drastische Vergrößerung erfährt der O(1)...O(2)-Abstand beim Übergang von den Grundkörpern zu den Dimethylgalliumkomplexen: 280.4 (**2a**) gegenüber 245.3 beim $\text{Ni}(\text{GH})_2$ bzw. 289.4 (**2d**) gegenüber 262 pm beim $\text{Pt}(\text{DMGH})_2$. Auch bei den Bindungswinkeln werden vergleichbare Unterschiede beobachtet.

TABELLE 6

BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL ($^\circ$) FÜR **2a** UND **2d** (Die Standardabweichungen (σ) in Klammern beziehen sich auf die letzten Dezimalen)

$(\text{Me}_2\text{Ga})_2[\text{Ni}(\text{G})_2]$ (2a)					
Ni-N(1)	190.6(7)	N(1)-Ni-N(2)	82.2(3)	Ni-N(2)-C(2)	114.4(5)
Ni-N(2)	190.9(6)	N(1)-Ni-N(2')	98.0(3)	C(2)-N(2)-O(2)	116.6(6)
N(1)-C(1)	126.7(11)	N(1)-Ni-N(1')	171.8(3)	N(1)-C(1)-C(2)	114.8(7)
N(2)-C(2)	128.0(11)	N(2)-Ni-N(2')	176.7(3)	N(2)-C(2)-C(1)	113.8(7)
C(1)-C(2)	146.0(12)			N(1)-O(1)-Ga	113.3(5)
N(1)-O(1)	133.3(10)			N(2)-O(2)-Ga	120.3(4)
N(2)-O(2)	134.1(11)			O(1)-Ga-O(2')	93.2(2)
Ga-O(1)	193.3(6)	Ni-N(1)-C(1)	144.4(5)	O(2)-Ga-C(4)	109.1(2)
Ga-O(2)	191.8(7)	Ni-N(1)-O(1)	128.3(5)	O(2')-Ga-C(3)	105.6(3)
Ga-C(3)	194.0(13)	C(1)-N(1)-O(1)	116.6(7)	O(1)-Ga-C(4)	106.2(4)
Ga-C(4)	197.3(9)	Ni-N(1)-O(2)	128.9(5)	O(1)-Ga-C(3)	106.2(4)
				C(3)-Ga-C(4)	130.4(3)

Die Bindungslängen und -winkel mit H-Atomen betragen im Mittel

C-H 101 pm; \angle H-C-H 108.8 und \angle C-C-H 122.8 $^\circ$

$(\text{Me}_2\text{Ga})_2[\text{Pt}(\text{DMG})_2]$ (2d)					
Pt-N(1)	198.8(17)	N(1)-Pt-N(2)	77.2(3)	N(1)-C(1)-C(11)	124.4(7)
Pt-N(2)	203.1(9)	N(1)-Pt-N(2')	102.8(3)	C(2)-C(1)-C(11)	123.6(8)
N(1)-C(1)	131.6(13)	N(1)-Pt-N(1')	180.0(3)	N(2)-C(2)-C(1)	115.4(8)
N(2)-C(2)	127.2(15)	N(2)-Pt-N(2')	180.0(3)	N(2)-C(2)-C(21)	121.5(8)
C(1)-C(2)	146.7(18)	N(1')-Pt-N(2)	102.8(3)	C(1)-C(2)-C(21)	123.1(8)
C(1)-C(11)	148.7(18)	N(1')-Pt-N(2')	77.2(3)	N(1)-O(1)-Ga	115.9(5)
C(2)-C(21)	150.3(14)	Pt-N(1)-C(1)	118.5(5)	N(2)-O(2)-Ga	116.5(4)
N(1)-O(1)	135.2(15)	Pt-N(1)-O(1)	125.5(5)	O(1)-Ga-O(2')	97.5(3)
N(2)-O(2)	137.2(16)	C(1)-N(1)-O(1)	116.0(7)	O(1)-Ga-C(3)	102.7(4)
Ga-O(1)	193.4(13)	Pt-N(2)-C(2)	116.8(5)	O(1)-Ga-C(4)	108.9(4)
Ga-O(2)	191.5(13)	Pt-N(2)-O(2)	121.2(5)	O(2')-Ga-C(3)	106.6(4)
Ga-C(3)	195.4(21)	C(2)-N(2)-O(2)	121.7(7)	O(2')-Ga-C(4)	108.7(4)
Ga-C(4)	198.3(22)	N(1)-C(1)-C(2)	112.0(7)	C(3)-Ga-C(4)	128.2(4)

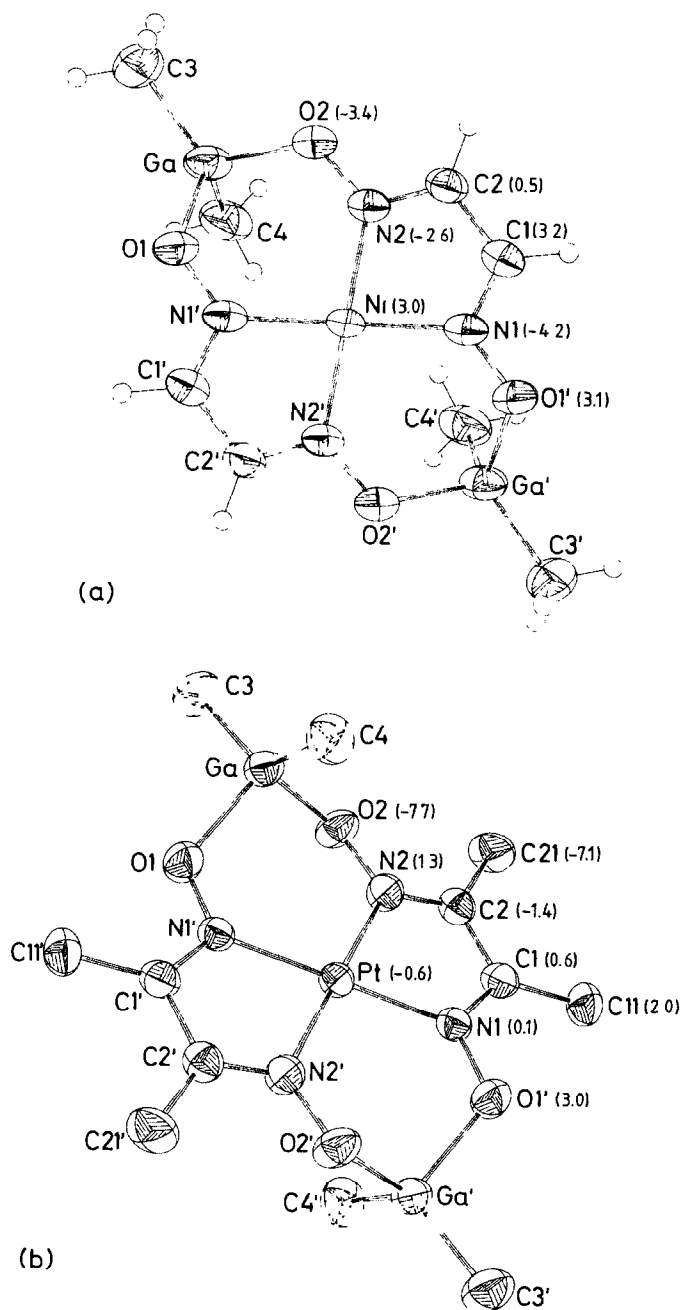


Fig. 1. Molekülstruktur von $(\text{Me}_2\text{Ga})_2[\text{Ni}(\text{G})_2]$ (a) und von $(\text{Me}_2\text{Ga})_2[\text{Pt}(\text{DMG})_2]$ (b). Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP [24] verwendet.

Während in der Regel gute Übereinstimmung mit den Winkeln der Grundkörper besteht, werden für die Met-N-O-Winkel stets höhere, für die C-N-O-Winkel dagegen kleinere Werte gefunden (Mittelwerte für $\angle\text{Ni-N-O}$ 128.6 (**2a**) und 123.2°

(Ni(GH)₂); für \angle C–N–O 116.6 (2a) und 121.4° (Ni(GH)₂)). Beim Vergleich von 2d mit Pt(DMGH)₂ ist diese Tendenz ebenfalls festzustellen, allerdings ist hier eine Mittelwertbildung nicht zulässig, da sich die Winkel an N(1) und N(2) signifikant unterscheiden und zudem an N(1) stärkere Änderungen erkennbar sind (2d (Pt(DMGH)₂): \angle Pt–N(1)–O(1) 125.5° (121.2°), \angle Pt–N(2)–O(2) 121.2° (118.9°); \angle C(1)–N(1)–O(1) 116.0° (121°), \angle C(2)–N(2)–O(2) 121.7° (123°)).

Die für Ni(GH)₂ und Pt(DMGH)₂ berichtete Abweichung der Atome von einer streng planaren Anordnung wird bei den Dimethylgalliumkomplexen in noch stärkerem Masse beobachtet. Die in Fig. 1a,b angegebenen Zahlenwerte entsprechen den Abweichungen (in pm) der Atome aus einer durch Met, N(1), N(2), C(1), C(2) gelegten besten Ebene. Die Ga-Atome liegen in beiden Verbindungen ausserhalb dieser Ebene und zwar bei 2a *cis*-, bei 2d *trans*-ständig. Somit lässt sich 2d durch die Sesselform C und 2a durch die Wannenkongformation B beschreiben, wobei letztere noch mit einer besonders deutlichen Verdrillung der Komplexebene verbunden ist. Beide Strukturvarianten sind vom (BF₂)₂[Ni(DMG)₂] bzw. dessen Pyridin- und Anthrazenanlagerungsverbindungen her bekannt [9,10], der gravierendste Unterschied besteht aber in den intermolekularen Met ··· Met-Abständen. Während in den Difluoroborkomplexen Ni ··· Ni-Distanzen zwischen 320–370 pm gemessen wurden, ist der entsprechende Wert für 2a mit 528.7 pm (für 2e 618.5 pm) mehr als 1½-mal so gross und gestattet keinesfalls die Diskussion irgendwelcher intermolekularer π ··· π -Wechselwirkungen. Derartige "Verknüpfungen" scheinen aber intramolekular zu existieren, denn die Met ··· M³-Abstände liegen mit etwa 350 pm (356.3 für 2a und 350.9 pm für 2d) in derselben Grössenordnung, wie die Met ··· Met-Abstände in den Ausgangsglyoximaten bzw. im BF₂-Derivat.

Schliesslich sind die Ga–O-Bindungsabstände (bei Berücksichtigung der Standardabweichung) in beiden Verbindungen gleich und betragen im Mittel 192.5 pm. Sie entsprechen exakt der Summe der Kovalenzradien [25] und sind weitaus kürzer, als die für das weitgehend ionische (Me₂Ga)₂[C₂O₄] [26] gefundenen. Im Einklang damit finden wir—entsprechend früherer Beobachtungen [27]—kleinere und für kovalente Bindungsverhältnisse typische C–Ga–C-Bindungswinkel (\angle C–Ga–C für 2a 130.4, für 2d 128.2 und für (Me₂Ga)₂[C₂O₄] 136.3°).

Experimentelles

Die Darstellung der Glyoximatometallate [28] und Trimethylmetalle [z.B. 21,26] bedarf keiner besonderen Erläuterung.

In einem kleinen Zweihalskolben—der mit einer einfachen Vorrichtung zur gasvolumetrischen Bestimmung des entstehenden Methangases verbunden ist—wird die Suspension des Metallchelates in Toluol, Pentan oder Hexan (etwa 20–40 ml für die in Tab. 7 angegebenen Mengen) mit einem geringen Überschuss des Trialkyls (mit demselben Lösungsmittel etwa im Verhältnis 1/5 verdünnt) tropfenweise zur Reaktion gebracht. Die sofort einsetzende Gasentwicklung zeigt eine spontane Umsetzung, welche gegen Ende der Alkylzugabe durch gelindes Erwärmen (30–40°C) zum Abschluss gebracht wird. Der anfallende Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit wasserfreiem Pentan gewaschen und zur abschliessenden Reinigung aus Toluol oder einem C₆H₆/CHCl₃-Gemisch (3/1) umkristallisiert. Die Ausbeute an Rohmaterial ist praktisch quantitativ, die Ausbeuten nach einem Umkristallisationsschritt sind in Tab. 7 angeführt, ebenso die im Einzelfall verwendeten

TABELLE 7
PRÄPARATIVE UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE 1-4

Ausgangsverbindungen g (mmol)	Endprodukt (% Ausbeute ^a)	Analysen (Gef. (ber.) (%))					
		C	H	N	M ³	Met	
Ni(DMGH) ₂	1	(Me ₂ Al) ₂ [Ni(DMG) ₂] (70)	35.73 (35.94)	6.13 (6.03)	13.70 (13.97)	13.22 (13.46)	14.61 (14.64)
Ni(GH) ₂	2a	(Me ₂ Ga) ₂ [Ni(G) ₂] (95)	22.37 (22.33)	3.79 (3.75)	13.03 (13.02)		Σ 45.76 (13.64)
Ni(DMGH) ₂	2b	(Me ₂ Ga) ₂ [Ni(DMG) ₂] (90)	29.53 (29.63)	4.95 (4.97)	11.23 (11.52)	(28.66)	Σ 40.44 (12.07)
Pd(DMGH) ₂	2c	(Me ₂ Ga) ₂ [Pd(DMG) ₂] (90)	26.81 (26.98)	4.57 (4.53)	10.22 (10.49)	(26.10)	Σ 46.43 (19.92)
Pt(DMGH) ₂	2d	(Me ₂ Ga) ₂ [Pt(DMG) ₂] (88)	22.85 (23.14)	3.85 (3.88)	8.68 (8.99)	(22.39)	Σ 54.03 (31.32)
Cu(DMGH) ₂	2e	(Me ₂ Ga) ₂ [Cu(DMG) ₂] (95)	29.34 (29.33)	4.90 (4.92)	11.58 (11.40)	28.27 (28.38)	12.99 (12.93)
Ni(GH) ₂	3a	(InMe ₂) ₂ [Ni(G) ₂] (94)	18.77 (18.46)	3.19 (3.10)	11.15 (10.76)	(44.11)	Σ 54.61 (11.28)
Ni(DMGH) ₂	3b	(InMe ₂) ₂ [Ni(DMG) ₂] (70)	24.85 (24.99)	4.19 (4.19)	9.75 (9.72)	(39.82)	Σ 49.80 (10.18)
Ni(DMGH) ₂	4	Li ₂ [Ni(DMG) ₂] (quantit.)	32.05 (31.94)	4.18 (4.02)	18.58 (18.63)		n. bestimmt (19.52)

^a Die Ausbeutebestimmung erfolgte nach einmaliger Umkristallisation und ist auf das im Unterschuss eingesetzte Ni-, Pd-, Pt- oder Cu-Metallat bezogen.

Ausgangsmengen sowie die analytischen Daten der Komplexe. Von diesem allgemein anwendbaren Verfahren weicht nur die Darstellung des zitierten $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ dahingehend ab, dass durch Umsetzung von LiOMe mit $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ (in wasserfreiem CH_3OH) das gewünschte Lithiumsalz in grösserer analytischer Reinheit anfällt und diesem Verfahren daher der Vorzug gegeben wurde.

Die C-, H- und N-Werte sind nach den üblichen Verfahren der organischen Verbrennungsanalyse ermittelt worden, nur für **1** und **2e** konnten die Met und M^3 -Gehalte getrennt bestimmt werden, gewöhnlich ist aber nur die Summe beider Metallanteile durch komplexometrische Titration bestimmt worden.

Schwingungsspektren: IR in kapillarer Schicht als Nujol- oder Hostaflonverreibung zwischen $200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ mit einem Perkin-Elmer PE 283. Raman mit einer speziellen rotierenden Probenhalterung [29] und einem Coderg PHO-Spektrophotometer (6471 Å-Linie eines Kryptongaslasers).

Kernresonanzspektren: ^1H -NMR mit einem Bruker WP 60-, ^{13}C -NMR mit einem Bruker HX 90 E-Gerät.

Röntgenstrukturen: Geeignetes Kristallmaterial erhielten wir durch Umkristallisation aus $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHCl}_3$ -Gemischen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Beugungsintensitäten erfolgten mit mässig gutem Kristallmaterial (polysynthetische Zwillingsbildung, Kristallabmessungen: **2a** $0.07 \times 0.015 \times 0.005\text{ cm}$ und **2d** $0.12 \times 0.005 \times 0.002\text{ cm}$) bei Raumtemperatur an einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer P2₁ (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan). Alle zur Strukturbestimmung notwendigen kristallographischen Berechnungen erfolgten auf den Rechenanlagen CDC 6600 und CYBER 174 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart mit dem Programmsystem X-ray [30].

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 D.E. Williams, G. Wohlauser und R.E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 755.
- 2 M.S. Hussain, B.E.V. Salinas und E.O. Schlemper, *Acta Crystallogr.*, **B35** (1979) 628; s. dort weitere Lit.
- 3 M. Calleri, G. Ferraris und D. Viterbo, *Acta Crystallogr.*, **22** (1976) 468 und *Inorg. Chim. Acta*, **1** (1967) 297.
- 4 E. Frasson, R. Bardi und S. Bezzi, *Acta Crystallogr.*, **12** (1959) 201.
- 5 C.W. Banks und D.W. Barum, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 3579, 4767 und die dort angeführte Lit.
- 6 G.N. Schrauzer, *Chem. Ber.*, **95** (1962) 1438.
- 7 W. Fedder, F. Umland und E. Hohaus, *Monat. Chem.*, **111** (1980) 971.
- 8 N. Voiculescu, A. Airinei und I. Popescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **19** (1974) 399 und die dort angegebene Lit.
- 9 F.S. Stephens und R.S. Vagg, *Acta Crystallogr.*, **B33** (1977) 3159.
- 10 F.S. Stephens und R.S. Vagg, *Inorg. Chim. Acta*, **51** (1981) 163; A.J. Charlson, F.S. Stephens, R.S. Vagg und E.C. Watton, *Inorg. Chim. Acta*, **25** (1977) L51.
- 11 T. Halder, W. Schwarz, J. Weidlein und P. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **246** (1983) 29.
- 12 H. Küppers, *Farbe-Ursprung, Systematik, Anwendung*, Callwey, 3. Aufl. München, 1977.
- 13 W.W. Simons, *The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra*, Sadtler, Philadelphia, 1978.
- 14 L.F. Johnson und W.C. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra*, Wiley, London, 1972.

- 15 G. Keresztury, S. Holly und M.P. Marzocchi, *Spectrochim. Acta*, 33A (1977) 29
- 16 A. Bigotto, V. Galasso und G. De Altì, *Spectrochim. Acta*, 27A (1971) 1659.
- 17 A. Bigotto, G. Costa, V. Galasso und G. De Altì, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 1939.
- 18 J.E. Caton, Jr. und C.V. Banks, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1670; B. Orel, M. Penko und D. Hadži, *Spectrochim. Acta*, 36A (1980) 859.
- 19 Y. Nishida, M. Kozuka und K. Nakamoto, *Inorg. Chim. Acta*, 34 (1979) L273.
- 20 D.M. Adams und D.C. Stephens, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 525.
- 21 B. Eberwein, W. Lieb und J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 32.
- 22 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme, Stuttgart, 1981.
- 23 D. Cromer und G. Mann, *Acta Crystallogr.*, A24 (1968) 321.
- 24 C.K. Johnson, Ortep Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.
- 25 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1948.
- 26 H.D. Hausen, K. Mertz und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1974) 7.
- 27 F. Gerstner, W. Schwarz, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 175 (1979) 33.
- 28 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim; Teil Ni (1969), Teil Pd (1942), Teil Pt (1957), Teil Cu (1966).
- 29 B. Schaible, K. Roessel, J. Weidlein und H.-D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 409 (1974) 176.
- 30 J.M. Stewart, P.A. Machin, C.W. Dickinson, H.L. Ammon, H. Heck und H. Flack, *The X-Ray System of Crystallographic Programs*, University of Maryland, USA 1976.