

Monomere Methylmetall-Diacetamidokomplexe des Galliums und Antimons

Monomeric Methyl Metal Diacetamido Complexes of Gallium and Antimony

B. EBERWEIN, F. SILLE und J. WEIDLEIN

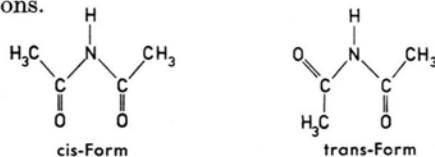
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **31b**, 689–691 [1976]; eingegangen am 19. Januar 1976)

Dimethyl Gallium Diacetamide,
Tetramethyl Antimony Diacetamide,
Preparation, Vibrational Data

The reaction of $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ or $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ with diacetamide leads to $(\text{CH}_3)_2\text{GaO}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ or $(\text{CH}_3)_4\text{SbO}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$. The behaviour, the ^1H NMR and vibrational data of these covalent and monomeric compounds with an chelated $\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -ligand are discussed.

Über Metallchelatekomplexe von β -Diketonen ist schon umfassend berichtet worden¹. Beispielsweise reagieren die einfachen Trialkyle des Aluminiums², Galliums³, Indiums⁴ und Thalliums⁵ oder auch Antimonpentamethyl^{6,7} mit Acetylaceton (in seiner H-aciden Enolform) unter Bildung monomerer und kovalenter Sechsringmoleküle. Das Diacetamid ist dem Acetylaceton zwar sehr ähnlich, seine Komplexbildungstendenz ist jedoch deutlich geringer, als die des β -Diketons.



Dies liegt wohl daran, daß ein aus der *cis*-Form durch O–H–O-Brücken entstehendes Sechsringtautomeres im Isomerengemisch (im Gegensatz zum Acetylaceton) kaum eine Rolle spielt, vielmehr ist hauptsächlich ein aus der *trans*-Form durch N–H–O-Brücken resultierendes Dimeres anzunehmen⁸. Es wundert daher nicht, daß bislang keine monomeren und kovalenten Sechsring-Metallkomplexe des Diacetamids bekannt waren. Polymere Komplexe, bei denen Metallatome symmetrisch zwischen den O-Atomen des Diacetamids sitzen, sind aber in größerem Umfange untersucht worden^{9–11}.

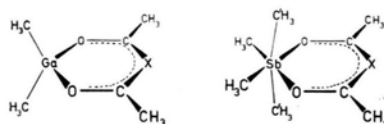
Durch Umsetzung von Diacetamid¹² mit Galliumtrimethyl in Pentan bei etwa 25 °C bzw. Antimonpentamethyl in Toluol bei etwa 100 °C im Verhältnis 1 : 1 sind solche kovalenten Chelatverbindungen leicht zu erhalten. Die aus ihrer wasserstoffverbrückten Enolform heraus reagierende „Säure“ setzt sich unter Methanabspaltung im Falle des Galliums rasch, im Falle des Antimons erst nach mehrstündigem Erwärmen vollständig mit dem Metallalkyl um. Die Umsetzung von 3–5 g Metallalkyl mit der äquivalenten Menge an Diacetamid erfolgte, abgesehen von den variierten Reaktionstemperaturen, völlig analog den ausführlich beschriebenen Vorschriften in Lit. 3, 6, 7, 13 oder 14. Die resultierenden Diacetamide, die in Ausbeuten zwischen 80–90% anfallen, können im Vakuum destilliert oder sublimiert werden und sind, frisch dargestellt, nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol oder Cyclohexan monomer. Sie zeigen allerdings eine ausgeprägte, temperaturabhängige Tendenz zur Polymerisation. (Der Assoziationsgrad der Galliumverbindung steigt nach mehrtägigem Lagern bei Raumtemperatur auf 3–3,5 an, die Löslichkeit in Benzol nimmt dabei merklich ab.) Die wichtigsten physikalischen und analytischen Daten der beiden kovalenten Diacetamide sind im folgenden zusammengestellt:

	Schmp. [°C]	Sdp. (Subl.) [°C/mmHg]	Analysenwerte gef. (ber.) in %				Molgew.
			M	C	H	N	
$(\text{CH}_3)_2\text{Ga daa}$		47–49/10	34,4 (34,88)	35,8 (36,05)	5,96 (6,05)	7,09 (7,01)	204 (199,90)
$(\text{CH}_3)_4\text{Sb daa}$	85	(55–58/10 ⁻²)	n. best. (43,19)	33,8 (34,05)	6,40 (6,44)	4,89 (4,97)	285 (281,04)

daa = $(-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3)_2\text{N}$.

In den Protonenresonanzspektren der Diacetamide wie auch der homologen Acetylacetonate treten bei Raumtemperatur nur Singulettsignale auf (Tab. I). Dies läßt auf chemisch und magnetisch äquivalente CH_3 -Gruppen der Liganden acac und daa schließen, was nur bei einer symmetrischen Chelatringstruktur plausibel möglich ist.

Die nachfolgend skizzierten Strukturen der monomeren Acetylacetonate bzw. Diacetamide des Galliums und Antimons gehören der Punktgruppe C_{2v} an:



X = CH, N

Sonderdruckanforderungen an Dr. JOHANN WEIDLEIN, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80.

Tab. I. Werte der chemischen Verschiebungen $\delta^1\text{H}$ [ppm].

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3\text{-M})$	$\delta(\text{CH}_3\text{-C})$	$\delta(\text{H-C})$	Lösungsmittel ^a
$(\text{CH}_3)_2\text{Ga acac}^b$	-0,53	1,30	4,86	C_6D_6 ⁶
$(\text{CH}_3)_2\text{Ga daa}$	-0,53	1,58	-	C_6D_6
$(\text{CH}_3)_4\text{Sb acac}^b$	0,52	1,27	4,60	C_6D_6 ⁶
	1,09	1,76	5,09	CDCl_3 ⁷
$(\text{CH}_3)_4\text{Sb daa}$	0,48	1,72	-	C_6D_6

^a TMS als externer Standard; ^b eine Kopplung der H-C-Protonen mit den Wasserstoffatomen der CH_3 -Gruppen war mit dem verwendeten Varian 60-MHz-Gerät nicht zu beobachten.

Zur Strukturbestimmung mit Hilfe der Schwingungsspektren müssen vor allem die Valenzschwingungen der Ringgerüste diskutiert werden, welche in erster Näherung als $-\text{O}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ bzw. $-\text{C}\equiv\text{N}\equiv\text{C}-$ und MO_2 -Teilschwingungen des $\text{MO}_2\text{C}_2\text{X}$ -Skeletts bezeichnet werden können. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von Musso und JUNGE¹⁵ an isotonenmarkierten Acetylacetonatkomplexen ist die Zuordnung dieser wichtigsten Schwingungen eindeutig vorzunehmen.

In den Spektren aller vier Verbindungen liegt die frequenzhöchste Bande zwischen 1550–1600 cm^{-1} . Da sie in den Ramanspektren gelöster oder geschmolzener Proben polarisiert auftritt, ist ihr in überwiegender Maße die $-\text{O}\equiv\text{C}$ -Gleichtaktteil-schwingung der Klasse A_1 zuzuordnen. Die zugehörige Gegentaktbewegung der Klasse B_1 tritt in der Größenordnung von 1380 cm^{-1} auf; sie ist aber

auf Grund ihrer Koinzidenz mit einer CH_3 -Deformationsschwingung nicht immer exakt zu lokalisieren. Die $-\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}$ -Vibrationen der Acetylacetonate liegen zwischen 1510–1530 cm^{-1} (Klasse B_1) bzw. zwischen 1240–1290 cm^{-1} (Klasse A_1)^{3,6,7}; die damit direkt vergleichbaren $-\text{C}\equiv\text{N}\equiv\text{C}$ -Valenzen der Diacetamide sind bei etwa 1450 cm^{-1} (Klasse B_1) bzw. zwischen 1240–1310 cm^{-1} (Klasse A_1) erwartungsgemäß im IR- wie auch im Raman zu beobachten. Die noch fehlenden MO_2 -Valenzen der Sechsringsysteme sind wenig charakteristisch und für eine Strukturermittlung nicht sinnvoll verwertbar, vor allem weil sie im Bereich der M-C-Valenz- sowie Ringdeformationsschwingungen zu suchen sind und von diesen meist sehr intensiven Absorptionsbanden bzw. Ramanlinien überdeckt sein können. In Anlehnung an unsere bisherigen Untersuchungen an ähnlichen metallorganischen Ringverbindungen^{6,13,14} ordnen wir den Ga-O-Vibrationen Banden zwischen 400–460 cm^{-1} zu; die Sb-O-Schwingungen liegen bei etwa 390 und 500 cm^{-1} , wobei die frequenzhöhere Bewegung stark mit Sb-C-Valenzen gekoppelt ist und somit nicht als „reine“ Antimon-Sauerstoff-Schwingung angesehen werden kann.

Die wichtigsten Frequenzwerte der Schwingungsspektren der vier verglichenen Komplexe sind in Tab. II nebst den Zuordnungsvorschlägen zusammengestellt. Es handelt sich auch bei den schon vermessenen Acetylacetonaten des Galliums³ und Antimons⁷ um eigene Ergebnisse, die mit einem Perkin-Elmer-Gerät 457 (IR) und einem Coderg PH 0 Ramanspektrophotometer erhalten wurden.

Tab. II. Wichtige IR- und Ramanfrequenzen.

$(\text{CH}_3)_2\text{Ga acac}$		$(\text{CH}_3)_2\text{Ga daa}$		$(\text{CH}_3)_4\text{Sb acac}$		$(\text{CH}_3)_4\text{Sb daa}$		Zuordnung (Klasse)
IR (Int) ^a flüssig	RE(Int)	IR (Int)	RE (Int)	IR (Int)	RE (Int)	IR (Int)	RE (Int)	
1593 sst	1594 s, p	1577 sst	1576 s, p	1583 st	1588 ss, p	1550 sst	1542 s*	$\nu\text{-O}\equiv\text{C}-(\text{A}_1)$
1526 sst	1531 ss, dp			1510 sst	n. beob.			$\nu\text{-C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}-(\text{B}_1)$
		1450 sst, br	1440 ss, br			1430 sst	1415 m, br	$\nu\text{-C}\equiv\text{N}\equiv\text{C}-(\text{B}_1) +$ $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{C} + -\text{M})$
1372 sst, br	1372 m, dp	1385 sst	1375 s-m, tp	1380 sst		1383 st-m		$\nu\text{-O}\equiv\text{C}-(\text{B}_1) + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{C})$
		1308 s-m	1304 m, p			1248 s-m	1240 s-m, p	$\nu\text{-C}\equiv\text{N}\equiv\text{C}-(\text{A}_1)$
1283 st	1283 st, p			1243 m	1243 s-m, p			$\nu\text{-C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}-(\text{A}_1)$
1207 st-m	1209 m, p	1210 st-m	1207 m, p	1225 Sch	1215 m, p	1248 s-m	1240 s-m, p	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{M})$
1195 Sch	1201 s-m, tp		1198 s, tp	1204 m	1201 s-m, dp	1215 s*	1219 s-m, dp	$\nu\text{-C-CH}_2(\text{A}_1 + \text{B}_1)$
935 st	943 st, p	945 st-m	912 st-m, p	918 m	920 s-m, p	962 st-m	961 s-m*	$\nu_{\text{as}}\text{GaC}_2$
599 st	599 s-m, dp	605 st-m	603 s-m, dp					$\nu_{\text{as}}\text{SbC}_2 + \nu_{\text{as}}\text{SbC}_2'$
				571 Sch		575 st-m	575 m, dp	$\nu_{\text{s}}\text{GaC}_2$
				564 m, Sch	565 s, dp	568 st-m	570 m*	$\nu_{\text{s}}\text{SbC}_2 + \nu_{\text{s}}\text{SbC}_2'$
547 st-m	547 sst, p	549 m	546 sst, p					$\nu_{\text{s}}\text{SbO}$
				524 st	521 sst, p	525 s	536 sst, p	$\nu\text{GaO}_2(\text{A}_1 + \text{B}_1)$
				506 Sch	507 st, p			
454 st	455 st, p	463 m	463 st, p					
409 st-m	411 s, dp	452 m	449 Sch, dp					
				383 m	383 st-m, p	391 s	394 s-m, tp	$\nu\text{SbO} (+ \delta\text{Ring})$

^a st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter, p = polarisiert, dp = depolarisiert und tp = teilweise polarisiert.

* Frequenzwert ist dem Festkörperspektrum entnommen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. ALLENSTEIN für sein reges Interesse an dieser Arbeit und für seine Diskussionsbeiträge. Herrn Dr. R. SCHWARZ von der Firma Degussa in Hanau gilt unser Dank erneut für

die Überlassung von metallischem Gallium; und schließlich schulden wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie Dank für die großzügigen Unterstützungen.

- ¹ B. BOCK, K. FLATAU, H. JUNGE, K. MUHR und H. MUSSO, *Angew. Chem.* **83**, 239 [1971]; Reagenzien ABC (Acetylaceton), Riedel de-Haën AG, Seelze-Hannover, Oktober 1974. Siehe die jeweils dort angegebene Literatur.
- ² W. R. KROLL und W. NÄGELE, *J. Organometal. Chem.* **19**, 439 [1969].
- ³ R. S. TOBIAS, M. J. SPRAGUE und G. E. GLASS, *Inorg. Chem.* **7**, 1714 [1968].
- ⁴ C. W. HOBBS und R. S. TOBIAS, *Inorg. Chem.* **9**, 1998 [1970].
- ⁵ H. KUROSAWA, K. YASUDA und R. OKAWARA, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1**, 131 [1965].
- ⁶ B. EBERWEIN, Dissertation Universität Stuttgart, 1975.
- ⁷ H. A. MEINEMA und J. G. NOLTES, *J. Organometal. Chem.* **16**, 257 [1969].
- ⁸ T. UNO, K. MACHIDA und J. HAMANAKA, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **34**, 545 + 1448 [1961].
- ⁹ P. S. GENTILE und T. A. SHANKOFF, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2301 [1965]; J. P. ROUX und J. C. A. BOEYENS, *Acta Crystallogr.* **B 25**, 1700 und 2395 [1969].
- ¹⁰ P. S. GENTILE, T. A. SHANKOFF und J. CARLOTTO, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 979 [1966].
- ¹¹ P. S. GENTILE und T. A. SHANKOFF, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 1283 [1966].
- ¹² D. DAVIDSON und M. KARTEN, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1066 [1956].
- ¹³ G. MANN, H. OLAPINSKI, R. OTT und J. WEIDLEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410**, 195 [1974]; H.-U. SCHWERING, J. WEIDLEIN und P. FISCHER, *J. Organometal. Chem.* **84**, 17 [1975]; H.-U. SCHWERING und J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.* **99**, 223 [1975]; siehe dort weitere Lit.
- ¹⁴ B. EBERWEIN und J. WEIDLEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420**, 229 [1976].
- ¹⁵ H. MUSSO und H. JUNGE, *Tetrahedron Letters* **1966**, 4003; H. JUNGE und H. MUSSO, *Spectrochim. Acta* **24 A**, 1219 [1968].