

Journal of Organometallic Chemistry, 246 (1983) 29–48
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

BIS(METHYLELEMENT)DITHIOOXAMID-DERIVATE VON Al, Ga, In, Si, Ge UND Sn; PLANARE METALLABICYCLEN UND VERDRILLTE STRUKTUREN

T. HALDER, W. SCHWARZ, J. WEIDLEIN*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

und P. FISCHER*

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)

(Eingegangen den 19. Oktober 1982)

Summary

When trimethyl derivatives of aluminium, gallium and indium are reacted with dithiooxamides, $(\text{HNR-CS})_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{SiMe}_3, \text{CMe}_3$), in a 1/2 molar ratio, 2 moles of methane are set free, and monomeric bis(dimethylmetal)dithiooxamides are formed. By ^1H NMR, IR and Raman spectroscopy, two structural isomers have been established for these metalla complexes, both with a planar molecular backbone of two fused five-membered rings, but different coordination of the two metal atoms (*E*- and *Z*-form); the centrosymmetric *E*-form has been characterized also by X-ray crystallography. Equivalent bis(trimethylelement)dithiooxamides of Si, Ge and Sn are obtained from the reaction of trimethylelement chlorides and *N,N'*-dimethyldithiooxamide. The stannyl derivative once again displays the planar bicyclic structural principle; for the silicium and germanium complexes, on the other hand, a non-chelate structure is established crystallographically where the two thiocarboxamide moieties are rotated by about 80° . In solution, the crystal modification isomerizes into an equilibrium mixture of three rotamers; their configuration is discussed in terms of ^1H NMR spectral evidence (e.g. stepwise signal coalescence).

Zusammenfassung

Die Trimethyle des Aluminiums, Galliums und Indiums setzen sich mit Dithiooxamiden, $(\text{HNR-CS})_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{SiMe}_3, \text{CMe}_3$), im Molverhältnis 1/2 unter Bildung monomerer Bis(dimethylmetall)dithiooxamide und Freisetzung von 2 Mol Methan um. ^1H -NMR-, IR- und Raman-spektroskopisch werden für die Metalla-komplexe zwei Doppelfünfring-Strukturisomere unterschiedlicher Zentralatom-Koordination nachgewiesen (*E*- und *Z*-Form); die zentrosymmetrische *E*-Form ist auch röntgenographisch charakterisiert. Äquivalente Bis(trimethylelement)dithiooxamide von Si, Ge und Sn sind durch Umsetzung der Trimethylelementchloride

mit *N,N'*-Dimethyldithiooxamid zugänglich. Während das Stannyl-Derivat ebenfalls das bicyclisch-planare Strukturprinzip aufweist, besitzen der Silicium- und Germaniumkomplex nach der Kristallanalyse eine nicht-chelatisierte Struktur, in der die beiden Thiocarboxamid-Einheiten um ca. 80° gegeneinander verdreht sind. In Lösung isomerisiert die Kristall-Modifikation; die Konfiguration der drei rotameren Formen im Equilibrium-Gemisch wird anhand der ¹H-NMR-Befunde diskutiert (z.B. der stufenweisen Signal-Koaleszenz bei Temperaturerhöhung).

Einleitung

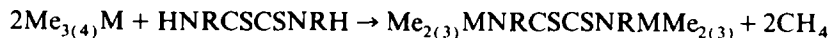
Die Trialkyle des Aluminiums, Galliums und Indiums reagieren mit Oxalsäure und mit *NH*-aciden *N*-Alkyloxamiden bzw. -oxamidinen im Verhältnis 2/1 unter Abspaltung von Alkan und Bildung von Bis(dialkylmetall)komplexen. Die freie Koordinationsstelle des Metalls in diesen Komplexen wird intramolekular abgesättigt, wobei Doppelfünfring-Strukturen (Metallabicyclen) bemerkenswert hoher Bildungstendenz und Stabilität entstehen [1–3]. Bei einer Reihe von Gallium-Derivaten konnten ausserdem spektroskopisch und röntgenographisch zwei Strukturisomere nachgewiesen werden, eine zentrosymmetrische (*E*)- und eine azentrische (*Z*)-Form, die sich in der jeweiligen Koordination der beiden Metallatome (zweifach *O/N* bzw. *O/O*; *N/N*) unterscheiden [4,5].

In Fortsetzung dieser Untersuchungen berichten wir hier über vergleichbare Umsetzungsprodukte von *N,N'*-Dialkyldithiooxamiden. Dabei konnten neben den Bis(dimethylmetall)-Derivaten der Elemente der III. Hauptgruppe auch die äquivalenten Bis(trimethylelement)-Verbindungen des Siliciums, Germaniums und Zinns isoliert und charakterisiert werden.

Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Bis[di(tri)methylelement]dithiooxamide lassen sich auf zwei Wegen darstellen:

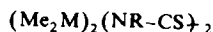
(a) aus den Methylelement-Verbindungen durch Umsetzung mit dem jeweiligen *NH*-aciden Dithiooxamid im Verhältnis 2/1 (unter Abspaltung von Methan; "Säuremethode"),



(b) aus Alkylelementhalogeno-Verbindungen durch Umsetzung mit Dilithio-dithiooxamid ("Salzmethode").



Folgende Bis(dialkylelement)- und Bis(trialkylelement)dithiooxamid-Derivate konnten auf diese Weise in reiner Form dargestellt werden.



M	Al	Ga	In	SnMe	SiMe	GeMe
R = H	1a	2a	3a			
CH ₃	1b	2b	3b	4b	5b	6b
Si(CH ₃) ₃		2c				
C(CH ₃) ₃		2d				

Die Säuremethode (a) ist präparativ besonders vorteilhaft: Zu dem in Toluol gelösten oder suspendierten Thiooxamid wird die Alkylkomponente, ebenfalls mit Toluol verdünnt oder in reiner Form, langsam zugetropft; der Reaktionsverlauf kann visuell gut verfolgt werden, da sich das Einsetzen der Reaktion durch CH_4 -Entwicklung zu erkennen gibt und das Verschwinden der intensiven Eigenfarbe des Thiooxamids den "Äquivalenzpunkt" der Umsetzung anzeigt. Die Tetramethyle von Si, Ge und Sn lassen sich allerdings auf diesem Weg auch bei höheren Temperaturen nicht adäquat zur Reaktion bringen. Bei den Trimethyl-Derivaten von Al, Ga und In wird die Reaktionsgeschwindigkeit stark vom Substituenten R am Amidstickstoff beeinflusst: Bei $\text{R} = \text{H}$, CH_3 setzt die Methanentwicklung bereits bei Raumtemperatur spontan ein; nach Vereinigung äquivalenter Edukt-Mengen ist die Reaktion beendet. Quantitative Umsetzung zum *N*-Silyl-Derivat **2c** erfolgt erst bei 40°C und 4–5 h Reaktionszeit; für $\text{R} = t\text{-Butyl}$ ist die Umsetzung selbst bei 60°C nach 12 h, wie an der resistenten Thiooxamidfärbung zu erkennen, noch nicht vollständig. Anstelle der reinen Trimethyle können auch deren 1 : 1-Addukte mit den Lewis-Basen OEt_2 , SMe_2 , AsMe_3 oder SbMe_3 eingesetzt werden; sie liefern unter Freisetzung der Adduktbase ebenfalls die entsprechenden Bis(dimethylmetall)dithiooxamide, allerdings mit deutlich verlängerter Reaktionsgeschwindigkeit.

Das für die Salzmethode (b) benötigte Dilithium-Salz ist leicht durch Titration einer toluolischen oder etherischen Lösung des jeweiligen Dithiooxamids mit einer Methylolithium-Lösung bis zum Verschwinden der intensiven Eigenfärbung zu erhalten. Das Salz fällt als farbloser, in Toluol oder Ether nur wenig löslicher Feststoff an, der sich beim Lagern langsam bräunlich verfärbt. Die Reaktion des in Toluol suspendierten Lithiumsalzes mit Alkylelementchloriden verläuft schwach exotherm; das gebildete LiCl bleibt ungelöst und wird wegen seiner Feinteiligkeit am besten abzentrifugiert. Analytische Qualität und Ausbeute der nach (b) gewonnenen Produkte sind etwas geringer als bei der Säuremethode (a), doch ist dieser günstigere Syntheseweg für die Methylderivate des Si, Ge und Sn nicht gangbar.

Alle Bis(methylelement)dithiooxamide sind feuchtigkeits- und hydrolyseempfind-

TABELLE 1

DARSTELLUNG UND PHYSIKALISCHE DATEN DER BIS(METHYLELEMENT)DITHIOOXAMIDE 1–6

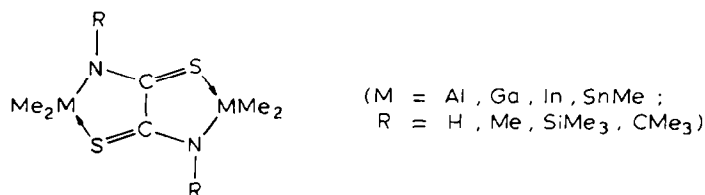
Verbindung		Dargestellt nach Methode	F.p. ($^\circ\text{C}$)	Sublimation ($^\circ\text{C}/10^{-6}$ – 10^{-7} bar)	Farbe
$(\text{Me}_2\text{Al})_2(\text{NH}-\text{CS})_2$	(1a)	a	~ 40 (Zers.)	–	gelblich
$(\text{Me}_2\text{Al})_2(\text{NMe}-\text{CS})_2$	(1b)	a,b	~ 90 (Zers.)	~ 90	farblos
$(\text{Me}_2\text{Ga})_2(\text{NH}-\text{CS})_2$	(2a)	a	~ 130 (Zers.)	120	gelblich
$(\text{Me}_2\text{Ga})_2(\text{NMe}-\text{CS})_2$	(2b)	a,b	~ 90 (Zers.)	75	farblos
$(\text{Me}_2\text{Ga})_2(\text{NSiMe}_3)-\text{CS})_2$	(2c)	a	148	70	gelblich
$(\text{Me}_2\text{Ga})_2(\text{NCMe}_3-\text{CS})_2$	(2d)	a	175	100	farblos
$(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{NH}-\text{CS})_2$	(3a)	a	~ 70 (Zers.)	–	gelblich
$(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{NMe}-\text{CS})_2$	(3b)	a,b	~ 150 (Zers.)	90	farblos
$(\text{Me}_2\text{Sn})_2(\text{NMe}-\text{CS})_2$	(4b)	b	115 (Zers.)	110	farblos
$(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{NMe}-\text{CS})_2$	(5b)	b	142	95	zitronengelb
$(\text{Me}_3\text{Ge})_2(\text{NMe}-\text{CS})_2$	(6b)	b	140 (Zers.)	100	zitronengelb

liche Feststoffe, die sich meist vor Erreichen des Schmelzpunktes unter Dunkelfärbung zersetzen. Wegen dieser thermischen Instabilität, die mit zunehmender Masse des Zentralatoms ansteigt, ist die sublimative Reinigung mit grossen Ausbeuteverlusten verknüpft, so dass eine Umkristallisation aus Benzol, Toluol, Pentan, Cyclohexan o.ä. vorzuziehen ist. Kryoskopische Molmassebestimmungen in Benzol, wo es die Löslichkeit erlaubte, ergaben ausnahmslos das einfache Formelgewicht der Bis(methylelement)dithiooxamide [6]. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften und der jeweils zur Darstellung eingeschlagene Syntheseweg sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Massenspektren

In Tab. 2 sind die intensiven bzw. strukturell signifikanten Fragment-Ionen aus den 70 eV-Massenspektren der Thiooxamide **1–6** zusammengefasst; sie lassen sich anhand des jeweiligen Fragmentierungsmusters in zwei völlig unterschiedliche Gruppen gliedern.

Bei der ersten Gruppe, die die nicht oder nur schwach gefärbten Al-, Ga-, In- und Sn-Derivate **1–4** umfasst, fehlt jegliches M^+ -Signal. Als massenhöchste Bruchstücke erscheinen in den Spektren die Fragmente $[M - \text{Me}]^+$ (Basispeak), $[M - 3\text{Me}]^+$ sowie bei **4b** zusätzlich $[M - 5\text{Me}]^+$. Besonders charakteristisch sind die doppelt geladenen Ionen $[M - 2\text{Me}]^{++}$; das einer Homo- bzw. Heterolyse der zentralen C–C-Bindung entsprechende Bruchstück mit der halben Molekülmasse, $[M/2]^+$ bzw. $[M/2]^+$, dagegen fehlt vollständig. Weitgehend analoge MS-Spektren liefern die Bis(dialkylmetall)oxalate, -oxamide und -oxamidine des Ga und In [1–3]. Da in diesen Fällen eine Doppelfünfring-Struktur durch Röntgenstrukturanalyse gesichert [3,4] bzw. spektroskopisch wahrscheinlich gemacht werden konnte [2], liegt es nahe, den Verbindungen **1–4** allein aufgrund der massenspektroskopischen Befunde ebenfalls eine metallabicyclische Struktur zuzuordnen.



Die Ausbildung einer solchen koordinativen Bindung zum Schwefel scheint bei den Trimethylsilyl- und Trimethylgermyl-Derivaten **5b** und **6b** nicht möglich. Die fehlende koordinative Beanspruchung der freien Elektronenpaare am Schwefel zeigt sich auch im Auftreten einer intensiven $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption: die zitronengelbe Farbe der Komplexe **5b**, **6b** entspricht der gelbroten Eigenfärbung der freien Dithiooxamide. Die mangelnde cyclische Stabilisierung des durch CH_3 -Expulsion gebildeten Fragmentions ist dann auch, zusammen mit der deutlich festeren Bindung der Methylreste an die jeweiligen Zentralatome, verantwortlich für das Auftreten intensiver Molekülionen-Peaks in den Spektren von **5b**, **6b**. Daneben erscheinen $[M/2]$ -Peaks beträchtlicher Intensität, während zweifach geladene Bruchstücke, insbesondere $[M - 2\text{Me}]^{++}$, fehlen. Dieses "normale" Fragmentierungsverhalten liesse sich mit einer nicht über Brücken stabilisierten "offenen" Struktur der Si- und Ge-Derivate deuten.

(Fortsetzung s.S. 35)

TABELLE 2

MASSENSPEKTROSKOPISCHE DATEN DER BIS(DIMETHYLMETALL)- BZW. BIS(TRIMETHYLELEMENT)-N,N'-DIMETHYLDITHIOOXAMIDE **1b-6b**^a

Bruchstück ^b	1b	2b	3b	4b ^c	5b	6d ^d
[M] ⁺	–	–	–	–	292(57.9)	380/382(8.7)/384
[M – n Me] n = 1	245(100)	329/331 (100)/333	421(100)	457/459(100)/461	277(10.1)	365/367(3.1)/369
n = 3	215(4.5)	299/301(14.5)/303	391(8.4)	427/429(9.0)/431	–	–
[M – 2 Me] ⁺⁺	115(30.1)	157/158(19.8)/159	203(17.3)	[n = 5] 397/399(5.2)/401	–	–
≡ 230	–	≡ 314/316/318	≡ 406	221/222(9.9)/223	–	–
[Me _n E–S–EMe _{n-1}] n = 3	–	–	–	≡ 442/444/446	163(11.8)	251/253(11.2)/255
n = 2	–	215/217(15.9)/219	–	343/345(67.3)/347	–	–
n = 1	–	185/187(11.5)/189	277(39.1)	313/315(3.4)/317	–	–
[M/2] ⁺	–	–	–	283/285(2.5)/287	146(67.1)	188/190/192(23.3)
[EMe _n] ⁺ n = 3	–	–	–	163/165(100)	73(100)	115/117/119(100)
n = 2	57(5.2)	99(24)/101	–	148/150(13.3)	–	100/102/104(4.0)
n = 1	–	84(<1)/86	130(4.0)	133/135(24.2)	–	85/ 87/ 89(7.0)
[E] ⁺	27(4.0)	69(12)/71	115(71)	118/120(4.5)	28(6.5)	70/ 72/ 74(9.6)

^a Ionisierungsenergie 70 eV, Quellenstrom 0.4 mA, Quellentemperatur 415 K, Direktinlass 305 K. ^b E = Element, M = Molekül; in Klammer sind die relativen Intensitäten der Peaks bzw. für das intensivste Signal eines Isotopen-Multipletts angegeben (in % Basispeak). ^c Bei Fragmenten mit einem Sn-Atom sind nur die beiden Peaks für ¹¹⁸Sn und ¹²⁰Sn, bei Fragmenten mit 2 Sn-Atomen nur die drei intensivsten Peaks (rel. Intensität > 10% Basispeak) des von den 10 Sn-Isotopen herrührenden Multipletts angegeben. ^d Von den Multipletts, die von den 5 Ge-Isotopen herrühren, sind jeweils nur die drei intensivsten Signale angegeben.

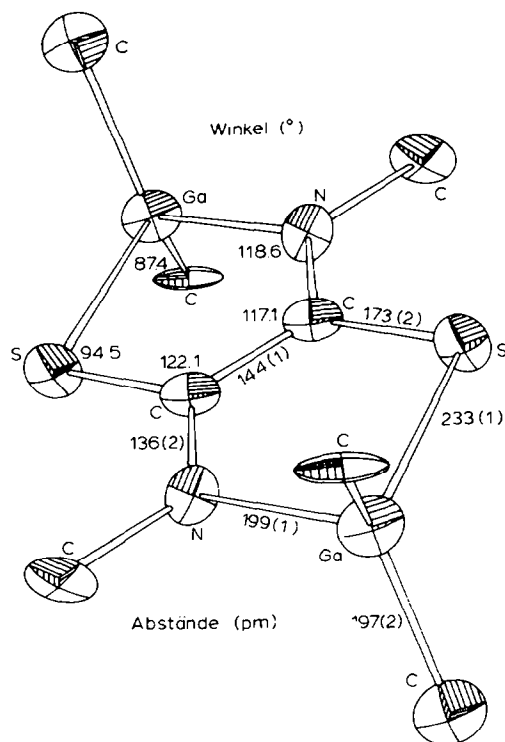


Fig. 1. Molekülstruktur von $(\text{Me}_2\text{Ga})_2(\text{NMe-CS})_2$ (**2b**) (zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP [11] verwendet).

TABELLE 3

ATOMPARAMETER ($\times 10^4$) UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN (pm^2)

Atom	$(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{NMe-CS})_2$ (5b)				$(\text{Me}_3\text{Ge})_2(\text{NMe-CS})_2$ (6b)			
	$x/a(\sigma)$	$y/b(\sigma)$	$z/c(\sigma)$	$U(\sigma)$	$x/a(\sigma)$	$y/b(\sigma)$	$z/c(\sigma)$	$U(\sigma)$
Si(1)(Ge1)	1060(1)	-1786(1)	6052(1)	248(6)	2714(1)	-1852(1)	5773(1)	204(3)
C(11)	1676(2)	-1055(4)	5535(3)	323(21)	1418(9)	-1064(10)	5350(8)	315(31)
C(12)	588(2)	-1787(4)	4841(3)	426(25)	3645(8)	-1787(9)	4525(9)	340(32)
C(13)	1154(2)	-3355(4)	6587(3)	447(26)	2567(9)	-3497(9)	6319(9)	332(33)
C(1)	949(1)	-167(3)	7963(3)	233(19)	3142(8)	-248(8)	7762(8)	232(27)
S(1)	617(1)	574(1)	8967(1)	326(6)	3857(2)	462(2)	8771(2)	262(7)
N(1)	739(1)	-936(3)	7185(2)	228(16)	3491(6)	-1018(7)	6963(7)	222(22)
C(111)	165(1)	-1149(4)	7289(3)	332(22)	4610(8)	-1324(9)	7004(9)	311(31)
Si(2)(Ge2)	1425(1)	2263(1)	6836(1)	259(6)	2293(1)	2378(1)	6713(1)	193(3)
C(21)	796(1)	1820(4)	6146(3)	302(20)	3565(7)	1890(8)	6032(8)	264(28)
C(22)	1328(2)	3494(4)	7909(4)	424(24)	2505(9)	3532(9)	7917(9)	318(32)
C(23)	1989(2)	2763(5)	5702(4)	425(24)	1316(8)	2955(9)	5536(8)	312(31)
C(2)	1543(1)	-19(4)	7985(3)	253(19)	1990(7)	-60(8)	7805(8)	209(26)
S(2)	1881(1)	-1136(1)	8616(1)	335(6)	1307(2)	-1209(2)	8375(2)	263(7)
N(2)	1751(1)	1007(3)	7562(2)	233(15)	1574(6)	1035(7)	7416(6)	213(22)
C(222)	2329(1)	1173(4)	7723(3)	343(22)	455(7)	1250(9)	7573(9)	283(30)

Röntgenstrukturanalysen

Die Einkristalluntersuchung des Bis(dimethylgallium)dithiooxamids **2b** [7] bestätigt die planare, bicyclisch-verbrückte Struktur, wie sie auch für das entsprechende (oxa-analoge) Bis(dimethylgallium)-*N,N'*-dimethyloxamid gefunden wurde [2,4]. Der weitgehende Valenzausgleich zwischen C=O-Doppel- und C–N-Einfachbindung (128 bzw. 129 pm im Oxamid-Derivat [2]) fehlt allerdings im Thiooxamid-Komplex; der C–N-Abstand entspricht mit 136 pm praktisch dem einer C_{sp^2} –N-Einfachbindung. Damit einher geht auch die Aufweitung des Ga–N–C-Valenzwinkels von 112° im Oxamid auf 119° bei **2b**; der S(1)–C(1)–C(2)-Winkel von 122° ist ebenfalls deutlich grösser als der entsprechende O(1)–C(1)–C(2)-Winkel (117°) (s. Fig. 1).

Die Silyl- bzw. Germyl-Derivate **5b** und **6b** lieferten bei sehr langsamem Umkristallisieren ein einheitliches Kristallmaterial. Die Kristalldaten sind im experimentellen Teil, die Ergebnisse der Strukturbestimmungen in den Tabellen 3 und 4 zusammengefasst; die Atom-Indizierung, wie sie in Fig. 2 für die Silicium-Verbindung **5b** angegeben ist, wird analog auf das homologe Germanium-Derivat **6b** übertragen.

Bei der Strukturanalyse zeigen **5b** und **6b** einen grundlegenden Unterschied zu dem völlig planaren Gallium-Bicyclus **2b**. Zwar liegen die Atome S(1), C(1), N(1), C(111), Si(Ge)(1) bzw. S(2), C(2), N(2), C(222), Si(Ge)(2) innerhalb der Fehlergrenzen von ± 2 pm jeweils in einer Ebene; diese zwei, in sich planaren Molekülhälften sind jedoch bei beiden Thiooxamiden weitgehend gegeneinander verdreht (ca. 80° , s.

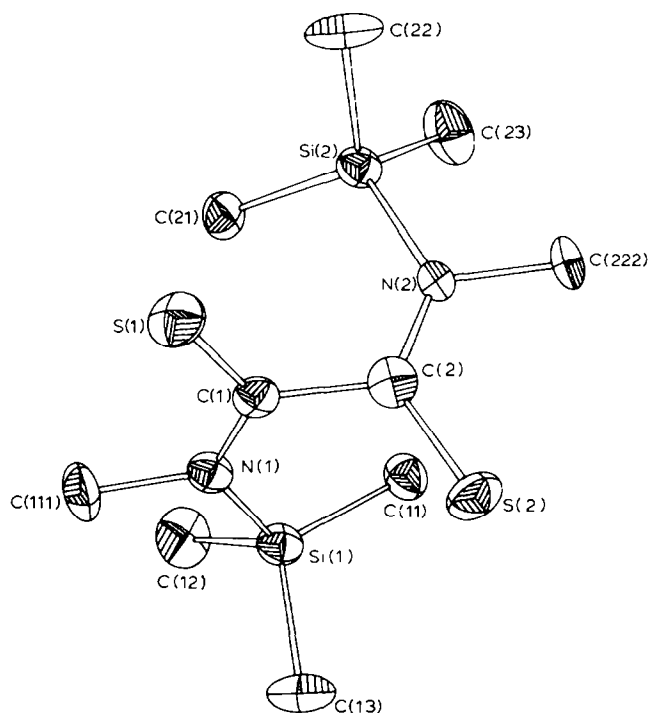


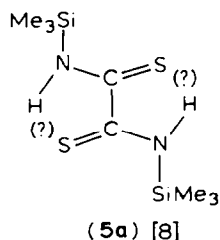
Fig. 2. Molekülstruktur von $(Me_3Si)_2(NMe-CS)_2$ (**5b**) (Darstellung s. Fig. 1).

TABELLE 4

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°)

(Me ₃ Si) ₂ (NMe-CS) ₂ (5b)		(Me ₃ Ge) ₂ (NMe-CS) ₂ (6b)	
C(1)–C(2)	151.1(5)	C(1)–C(2)	149.5(14)
C(1)–Si(1)	165.8(4)	C(1)–Si(1)	167.0(10)
C(1)–N(1)	135.0(4)	C(1)–N(1)	134.8(12)
N(1)–C(111)	147.5(5)	N(1)–C(11)	147.3(12)
N(1)–Si(1)	181.3(3)	N(1)–Ge(1)	192.4(8)
Si(1)–C(11)	185.3(4)	Ge(1)–C(11)	191.7(10)
Si(1)–C(12)	185.3(4)	Ge(2)–C(22)	190.6(10)
Si(1)–C(13)	184.7(4)	Ge(2)–C(23)	194.9(10)
Si(1)–Si(1)	442.7(4)	Ge(2)–Si(2)	452.2(9)
Si(1)–Si(2)	371.8(4)	Ge(2)–Si(1)	373.0(9)
Si(1)–C(1)–C(2)	116.1(3)	Si(2)–C(2)–C(1)	115.6(7)
Si(1)–C(1)–N(1)	125.8(3)	Si(2)–C(2)–N(2)	126.8(7)
N(1)–C(1)–C(2)	118.0(3)	N(2)–C(2)–C(1)	117.5(8)
C(1)–N(1)–C(111)	115.5(3)	C(1)–N(1)–C(11)	117.5(8)
C(1)–N(1)–Si(1)	129.7(2)	C(1)–N(1)–Ge(1)	128.9(7)
Si(1)–N(1)–C(111)	114.8(2)	Ge(1)–N(1)–C(11)	113.6(6)
N(1)–Si(1)–C(11)	113.1(2)	N(1)–Ge(1)–C(11)	114.4(4)
N(1)–Si(1)–C(12)	105.8(2)	N(1)–Ge(1)–C(12)	103.4(4)
N(1)–Si(1)–C(13)	106.8(2)	N(1)–Ge(1)–C(13)	103.6(4)
C(11)–Si(1)–C(12)	106.9(2)	C(11)–Ge(1)–C(12)	109.5(4)
C(11)–Si(1)–C(13)	113.9(2)	C(11)–Ge(1)–C(13)	113.8(5)
C(12)–Si(1)–C(13)	110.0(2)	C(12)–Ge(1)–C(13)	111.7(5)
Verdrillungswinkel	79.0	Verdrillungswinkel	78.6
C(2)–Si(2)	166.7(4)	C(2)–Si(2)	166.9(10)
C(2)–N(2)	133.7(5)	C(2)–N(2)	136.2(12)
N(2)–C(222)	148.4(4)	N(2)–C(222)	147.4(12)
N(2)–Si(2)	181.7(3)	N(2)–Ge(2)	191.7(8)
Si(2)–C(21)	184.9(4)	Ge(2)–C(21)	192.2(10)
Si(2)–C(22)	186.0(5)	Ge(2)–C(22)	190.6(10)
Si(2)–C(23)	186.9(5)	Ge(2)–C(23)	194.9(10)
Si(2)–Si(2)	442.3(4)	Ge(2)–Si(2)	452.2(9)
Si(2)–Si(1)	371.9(4)	Ge(2)–Si(1)	373.0(9)
Si(2)–C(2)–C(1)	115.5(3)	Si(2)–C(2)–C(1)	115.6(7)
Si(2)–C(2)–N(2)	125.5(3)	Si(2)–C(2)–N(2)	126.8(7)
N(2)–C(2)–C(1)	118.4(3)	N(2)–C(2)–C(1)	117.5(8)
C(2)–N(2)–C(222)	116.3(3)	C(2)–N(2)–C(22)	117.5(8)
C(2)–N(2)–Si(2)	129.2(2)	C(2)–N(2)–Ge(2)	127.2(6)
Si(2)–N(2)–C(222)	114.4(2)	Ge(2)–N(2)–C(222)	115.1(6)
N(2)–Si(2)–C(21)	113.3(2)	N(2)–Ge(2)–C(21)	114.2(4)
N(2)–Si(2)–C(22)	107.1(2)	N(2)–Ge(2)–C(22)	102.5(4)
N(2)–Si(2)–C(23)	105.3(2)	N(2)–Ge(2)–C(23)	104.2(4)
C(21)–Si(2)–C(22)	111.9(2)	C(21)–Ge(2)–C(22)	113.1(5)
C(21)–Si(2)–C(23)	108.5(2)	C(21)–Ge(2)–C(23)	108.5(5)
C(22)–Si(2)–C(23)	110.5(2)	C(22)–Ge(2)–C(23)	114.1(4)

Fig. 2). Demgegenüber ist für Bis(trimethylsilyl)dithiooxamid (**5a**) ein planares Bauprinzip wie bei **2b** gesichert [8].



Einfach *N*-alkylsubstituierte Amide liegen normalerweise in der *anti*-Konformation vor, d.h. mit einem zum Carbonyl-Sauerstoff *E*-ständigen *N*-Alkylrest. Für die *Z*-Konformation bei **5a** könnten (lockere) intramolekulare H-Brücken verantwortlich sein. Im *N,N'*-Dimethylderivat **5b**, wo diese naturgemäss wegfallen, nimmt der CH₃-Rest als der weniger sperrige der beiden *N*-Substituenten die *Z*-Position zur C=S-Funktion ein. Der – nach dem Kalottenmodell beträchtlichen – sterischen Wechselwirkung zwischen dem voluminösen Trimethylsilylrest und dem Thiono-S-Atom der zweiten C=S-Funktion, die nicht durch eine komplexierende Wechselwirkung (S| → SiMe₃) kompensiert werden kann, weicht das Molekül durch Rotation um die zentrale C–C-Bindung aus (bis nahe zur orthogonalen Einstellung, s. Fig. 2). Von dieser Verdrillung abgesehen zeigen die Strukturen von **5b** und **5a** keine signifikanten Unterschiede; die Differenzen in den Bindungsabständen liegen im Bereich < 4 pm.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-chemischen Verschiebungen der Dithiooxamide **1–6** sind in Tab. 5 zusammengefasst. Die bei der Umsetzung von GaMe₃ und *N,N'*-Dimethyldithiooxamid gebildeten Produkte zeigen stets zwei getrennte Sätze von *N*- und *Ga*-Methylresonanzen (einer davon mit einem weit separierten doppelten *Ga*-CH₃-Signal), was nur durch das Auftreten zweier isomerer Formen der Gallium-Verbindung **2b** zu erklären ist. Durch Sublimation lässt sich das bei der Umsetzung gebildete Isomerengemisch teilweise auftrennen, wobei die Form mit je einem *Ga*- und *N*-Methylsingulett als schwererflüchtiges Produkt rein, das andere Isomere (mit doppeltem *Ga*-CH₃-Signal) dagegen nur im angereicherten Gemisch erhalten werden kann. Auch bei der Kristallisation des Produktgemischs, wie es bei der Darstellung direkt anfällt, aus Benzol oder Toluol lässt sich nur die erste Form rein gewinnen, während die zweite, wesentlich besser lösliche Komponente schlecht und nur im Gemisch kristallisiert. Die Röntgenstrukturanalyse der reinen Form ergab die für **2b** erwartete ebene, bicyclisch-zentrosymmetrische Struktur mit *E*-Anordnung der beiden Thiono- bzw. *N*-CH₃-Funktionen um die zentrale C–C-Bindung (s.o., [7]). Aufgrund der Befunde bei den entsprechenden *N,N'*-Dimethyloxamiden des Al, Ga und In [2,4] kann es sich daher bei dem zweiten Isomeren von **2b** nur um die azentrische *Z*-Form mit zwei verschiedenartig koordinierten Metallatomen und demzufolge zwei nicht-isochronen *Ga*-CH₃-Resonanzen handeln.

Umsetzung mit reinem Galliumtrimethyl bei Raumtemperatur liefert die Thiooxamide **2a–2c** (R = H, Me, SiMe₃) in einem Isomerenverhältnis von annähernd

TABELLE 5

¹H-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ /(TMS) (ppm), jeweils Singulett-Signale) DER BIS(DIMETHYLMETALL)- UND BIS(TRIMETHYLELEMENT)DITHIOOXAMIDE 1-6 (Ca. 0.2 M in C₆D₆, 30°C)

	M-CH ₃	N-R	
1a	-0.37	H	7.37 ^a
(<i>E</i>)- 2a	-0.06	H	7.61 ^a
(<i>Z</i>)- 2a	0.34; -0.34	H	7.61 ^a
(<i>Z</i>)- 2a -(<i>N</i> -d ₂)	-0.02		-
(<i>Z</i>)- 2a -(<i>N</i> -d ₂)	0.33; -0.34		-
(<i>E</i>)- 3a	± 0.00	H	8.22 ^a
(<i>Z</i>)- 3a	0.95; -0.95	H	8.22 ^a
1b	-0.31	CH ₃	2.91
(<i>E</i>)- 2b	0.04	CH ₃	3.02
(<i>Z</i>)- 2b	0.43; -0.31	CH ₃	2.92
3b	0.04	CH ₃	3.18
4b	0.42 ^b	CH ₃	3.24
(<i>E</i>)- 2c	0.16	Si(CH ₃) ₃	0.48
(<i>Z</i>)- 2c	0.36; -0.10	Si(CH ₃) ₃	0.43
2d	0.23	C(CH ₃) ₃	1.61
5b ^c (A)	0.34	CH ₃	3.10
(B)	0.51; 0.32	CH ₃	3.13; 2.85
(C)	0.52	CH ₃	2.77
6b ^d	0.65; 0.46	CH ₃	3.22; 3.15; 2.94; 2.85

^a Breites Signal. ^b $J(\text{Sn-H})$ 51.6 Hz. ^c Spektrum eines bei 30°C equilibrierten Gemischs der drei rotameren Formen von **5b**. ^d Spektrum eines bei 30°C equilibrierten Gemischs, Signale der einzelnen rotameren Formen nicht zugeordnet.

1/1, während **2d** (R = CMe₃), wahrscheinlich sterisch bedingt, ausschliesslich in der *E*-Form anfällt. Einsatz von GaMe₃-Addukten mit Lewisbasen verlangsamt die Reaktion mit *N,N'*-Dimethyldithiooxamid deutlich (s.o.) und verschiebt gleichzeitig das *E/Z*-Produktspektrum.

GaMe ₃ -Addukt mit	NMe ₃	OEt ₂	SMe ₂	AsMe ₃	SbMe ₃
ungefähres <i>E/Z</i> -Verhältnis im Produkt 2b (bestimmt über NMR-Signalintensitäten)	100/0	90/10	25/75	70/30	100/0

Über den dirigierenden Einfluss der Adduktbasen soll im Zusammenhang mit vergleichbaren Untersuchungsreihen bei den homologen Oxamiden [2] und Oxamidinen [9] an anderer Stelle zusammenfassend berichtet werden. Die bevorzugte Bildung des *E*-Isomeren bei niedrigeren Temperaturen (0–20°C) deutet auf eine thermodynamische Steuerung der Produktverteilung, doch liessen sich die *E/Z*-Verhältnisse bei Variation der Umsetzungstemperatur nicht befriedigend reproduzieren.

Eine Equilibrierung der beiden Formen konnten wir weder im Festzustand noch in reiner Lösung (Benzol, Toluol) oder bei der Sublimation (Gasphase) beobachten. Gibt man aber eine Hilfsbase, z.B. Triethylamin oder besser 1,4-Diaza[2.2.2]bi-

cyclooctan, zu einer benzolischen Lösung des **2b**-*E/Z*-Isomerengemischs, so lagert sich dieses in 3–7 Tagen vollständig in die zentrosymmetrische *E*-Form um.

Kein *E/Z*-Gemisch erhält man mit den Alkylen des Al, In und Sn: die Thiooxamide **1a**, **1b** und **4b** fallen ausschliesslich in der *E*-Form an. Lediglich beim In-Derivat **3a** liessen sich NMR-spektroskopisch geringe Anteile (~ 5%) der *Z*-Form nachweisen, während das Methylhomologe **3b** wiederum nur in der *Z*-Form vorlag.

Während sich also die ¹H-NMR-Befunde für die Bis(dimethylgallium)-Derivate **2**, die analogen Al- und In-Verbindungen und auch den Trimethylstannyl-Komplex **4b** zwanglos dem vorliegenden Datenmaterial [1–5] einfügen, unterscheiden sich Bis(trimethylsilyl)- und Bis(trimethylgermyl)-*N,N'*-dimethyldithiooxamid (**5b**, **6b**) NMR-spektroskopisch grundlegend von allen bislang untersuchten Alkylelement-Derivaten mit Oxal-Skelett. Wird eine frisch umkristallisierte oder fraktioniert sublimierte Probe von **5b** sofort nach dem Lösen in Benzol-*d*₆ vermessen (ein 90°-Puls), zeigt das ¹H-NMR-Spektrum zunächst nur zwei Singulets bei δ 3.10 und 0.34 ppm. Alle *Si*- bzw. *N*-Methylprotonen sind demnach magnetisch äquivalent, wie es zu erwarten ist, wenn die für den Einkristall ermittelte Struktur (s.o., Fig. 2) auch in C₆D₆ vorliegt. Allerdings setzt in Lösung alsbald ein Isomerisierungsprozess ein, der sich durch das Auftreten von je drei neuen Resonanzen im Bereich der *Si*- wie der *N*-Methylprotonen zu erkennen gibt. Nach ca. 2 h ist das thermodynamische Gleichgewicht in C₆D₆ erreicht; das Spektrum der equilibrierten Lösung ist identisch mit dem einer direkt nach der Darstellung gezogenen, nicht fraktionierten Probe.

Von den neu auftretenden Signalen haben zwei gleiche Intensität, das dritte ist etwas stärker. Da die beiden intensitätsgleichen Resonanzen nur einer molekularen Spezies angehören können, ergibt sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum die Koexistenz dreier isomerer Formen im equilibrierten Gemisch. Die vergleichbare Multiplizität und relative Intensität der *N*- bzw. *Si*-CH₃-Signale im ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt das Vorliegen von drei Isomeren. Nach den schwingungsspektroskopischen Befunden (s.u.) scheiden dabei *S*-silylierte Spezies aus, da im Bereich der für eine Imidothiolester-Struktur erforderlichen C=N-Bande um 1600–1650 cm⁻¹ keinerlei Absorption auftritt.

Bei keinem der bisher untersuchten metallabicyclischen Systeme konnten wir eine Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren beobachten [2,4]. Das Protonenspektrum des Gleichgewichts-Isomerengemischs der *N*-Silylverbindung **5b** jedoch zeigt bei Temperaturerhöhung für die *N*- wie für die *Si*-CH₃-Signale deutlich eine stufenweise Koaleszenz (Fig. 3). Dabei bleiben die beiden ursprünglichen (*N*-Methyl- und Trimethylsilyl-) Singulets vorerst weitgehend unberührt, während die Austauschverbreiterung bei den drei nach dem Lösen neu auftretenden Linien eindeutig parallel verläuft. Die drei *N*-CH₃-Signale koaleszieren bei ca. 345 K und erscheinen bei 355 K bereits als nur noch mässig breites Mittelwert-Signal; erst ab dieser Temperatur beginnen auch das ursprüngliche *N*- und *Si*-CH₃-Singulett sich langsam zu verbreitern, bis sie um 380 K jeweils mit dem Mittelwert-Signal der drei zusätzlichen Resonanzen zusammenlaufen. Ab ca. 400 K beobachtet man sowohl für das verbleibende *N*- wie für das *Si*-Methylsingulett deutliche Signalverschärfung; ihre Halbwertsbreite sinkt innerhalb von etwa 15° annähernd auf ein Drittel ab. Oberhalb dieses zweiten Koaleszenzpunktes stehen demnach alle drei isomeren Formen von **5b** miteinander in zunehmend rascherem Austausch.

Die Trimethylgermyl-Verbindung **6b** zeigt vergleichbare ¹H-NMR-Signalmultiplizität und ebenfalls Signalkoaleszenz bei höherer Temperatur. Allerdings ist die

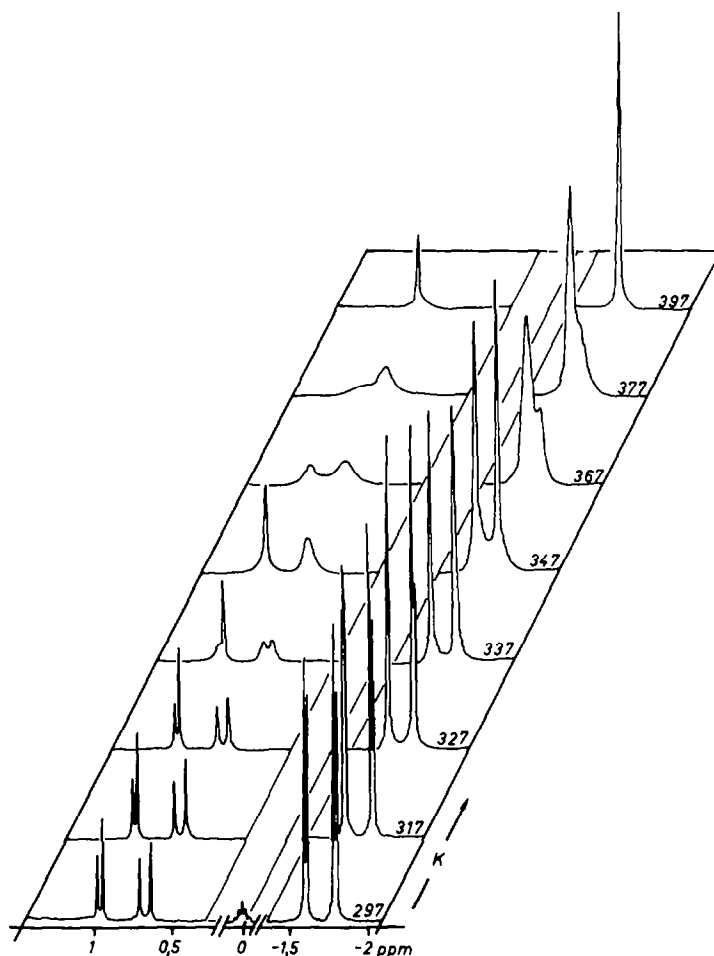


Fig. 3. ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{NMe-CS})_2$ (**5b**) in Abhängigkeit von der Temperatur (bei 293 K gesättigte Lösung in Dekadeutero-*o*-Xylol).

Equilibrierung in Lösung hier bereits nach 20 min beendet, so dass kein auswertbares Spektrum der für die Kristallstrukturanalyse isolierten Einzelform registriert werden konnte. Die thermische Empfindlichkeit der Substanz erlaubte auch keine befriedigende Temperaturmessreihe wie bei **5b** (s. Fig. 3) und insbesondere keine Überprüfung, ob die Veränderungen im NMR-Spektrum, wie für einen Austauschprozess zu fordern, reversibel sind.

Wir gehen davon aus, dass die Signale, die direkt nach dem Lösen im ^1H -NMR-Spektrum von **5b** und **6b** dominieren, der für den Kristall gesicherten Form zugehören. Die am ORTEP-Plot (Fig. 2) klar ablesbare sterische Wechselwirkung zwischen den Si-CH_3 -Gruppen der einen und dem Thiono-Schwefelatom der anderen Thionamidfunktion erzwingt hier eine weitgehende Verdrillung der beiden Molekülhälften gegeneinander. Wenn sich nun in Lösung z.B. der Amidstickstoff N(1) um 180° um die C(1)-N(1)-Bindung dreht, verschwindet die gegenseitige

Komplexe 1–4 sind in Tab. 6 einander gegenübergestellt. Zur Diskussion separiert man die Spektren vorteilhafterweise in einen Thionamid- und einen Metallalkylteil; dessen charakteristische Schwingungen werden vom Thionamid-Skelett kaum beeinflusst und sind ohne Schwierigkeiten zuzuordnen, da ihre Lage aus zahlreichen Untersuchungen bekannt ist [12].

Zur Zuordnung der Thionamid-Eigenschwingungen wurden die spektroskopischen Daten der Ausgangsverbindungen [13] zum Vergleich herangezogen. Allerdings bestehen in der Literatur Unsicherheiten zumal in der Bestimmung der CS-Valenzschwingung: Der Frequenzbereich dieser Vibration ist relativ gross; zudem ist sie stark mit anderen Gerüstbewegungen gekoppelt, so dass im Grunde keine dieser Schwingungen (z.B. $\nu(\text{C}-\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$) als "reine" Schwingung anzusehen ist. Auch eine vergleichende Betrachtung einer bestimmten (Valenz) Bewegung ist sehr schwierig, da die unterschiedlichen Bindungs-, Kopplungs- und Massenparameter zu ungleichförmigen Frequenzänderungen führen können.

Das klarste Bild geben die bicyclischen *N,N'*-Dimethyldithiooxamide vom *E*-Strukturtyp (**1b**, **2b**, **3b**, **4b**). Die planare, zentrosymmetrische Doppelfünfring-Struktur gehört der Punktgruppe C_{2h} an; das damit für die Schwingungsspektren geforderte Alternativ-Verhalten ist bei einer Vielzahl von Gerüstschiwingungen deutlich zu erkennen. Ein direkter Vergleich der symmetrischen OCN- bzw. NCN-Gerütschiwingung in den homologen Oxamiden und Oxamidinen [3,5] mit den äquivalenten Bewegungen im Dithiooxamidrest ist, vor allem wegen der höheren Masse des Schwefels, nicht sinnvoll. Die frequenzhöchste Schwingung der Oxamidkomplexe z.B. gehört einer asymmetrischen $\text{O} \cdots \text{C} \cdots \text{N}$ - bzw. $\text{N} \cdots \text{C} \cdots \text{N}$ -Bewegung an und zeigt eine Gleich/Gegentakt-Aufspaltung von 10–20 Wellenzahlen [5]. Bei den Dithiooxamid-Bicyclen besitzt die entsprechende Vibration vornehmlich C–N-Charakter, mit einer minimalen Gleich- und Gegentaktaufspaltung von nur 1–4 cm^{-1} . Einer intensiven IR-Absorption zwischen 820–870 cm^{-1} kommt überwiegend CS-Valenzschwingungscharakter zu; daneben müssen aber auch weiteren, nur im Raman auftretenden Linien (1200–1230 bzw. 1100–1130 cm^{-1}) hohe CS- neben CC-Anteilen zugesprochen werden.

Die *N*-H-Derivate (**1a**, **2a**, **3a**) zeigen in ihren Gerütschiwingungen deutliche *N*-Substituentenabhängigkeit: beim Galliumkomplex **2a** ist $\nu(\text{CN})$ von 1550 auf 1520 cm^{-1} erniedrigt und weist die erwartete IR/Raman-Aufspaltung von ca. 10 Wellenzahlen auf. Die niedrigste CS-Schiwingung bleibt mit 859 cm^{-1} nahezu lagekonstant, ebenso die gemeinsam $\nu(\text{CS})$ und $\nu(\text{CC})$ angehörende Ramanlinie bei 1220 cm^{-1} . Die zweite, diesen stark gekoppelten Vibrationen angehörende Linie liegt um 50 Wellenzahlen erniedrigt bei 1050 cm^{-1} . Austausch der beiden *N*-H- gegen *N*-D-Skelettbausteine spiegelt sich im allgemeinen in einer Erniedrigung der $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2$ -Gerütschiwingungen um 10–30 cm^{-1} wider; die zuletzt genannte $\nu(\text{CS} + \text{CC})$ fällt dagegen von 1050 auf 920 cm^{-1} ab und liegt damit in dem Bereich weitgehend ungestörter C–C-Vibrationen von Oxal-Derivaten. Vergrößerung der *N*-Substituenten ($\rightarrow \text{SiMe}_3$, CMe_3) bedingt weniger drastische Verschiebungen der Gerütschiwingungen; da diese Reste aber eine Vielzahl von Eigenschwiwingungen in den relevanten Bereichen aufweisen, sind die aussagekräftigen Gerüstvibrationen nicht mit völliger Sicherheit zuzuordnen.

Bei der Zinnverbindung **4b** werden insgesamt drei SnC-Valenzschwiwingungen beobachtet, was auf eine *cis*-Koordination des Thiooxamid-Liganden, mit lokaler C_{2v} -Symmetrie für die direkte Zinn-Umgebung, schliessen liesse; doch zeigen die

TABELLE 6. IR- UND RAMANFREQUENZEN BICYCLISCHER *N,N'*-DIMETHYLDITHIOOXAMIDE IN DER ZENTROSYMMETRISCHEN *E*-FORM ^a

(Me ₂ Al) ₂ (NMe-CS) ₂ (1b)		(Me ₂ Ga) ₂ (NMe-CS) ₂ (2b)		(Me ₂ In) ₂ (NMe-CS) ₂ (3b)		(Me ₂ Sn) ₂ (NMe-CS) ₂ (4b)		Zuordnung
IR _(fest)	RE _(fest)	IR _(fest)	RE _(Lsg)	IR _(fest)	RE _(fest)	IR _(fest)	RE _(fest)	
1550vs	1552(100)	1550vs	1551(94,p)	1548vs	1544(70)	1585vs	1571(10)	ν (CN)(Gf. + Geg.)
1450m	1450(8,br)	1448m	1449(6,dp)	1450m	1447(10)	1445m	1438(2,br)	δ_{as} (CH ₃ -N)
1408m-s	1404(36)	1400m-s	1403(36,p)	1400m	1402(21)	1392m-s	1394(3)	δ_s (CH ₃ -N)
	1234(38)		1225(34,p)		1199(30)		1210(5,br)	ν (C-S) + ν (C-C)
1192s	1190(43)	1198m-s	1202(36,p)	1158w-m	1163(44)	1190w	1188(18)	δ_s (CH ₃ -M)
		1190sh	1195(18,p)	1148sh	1154(41)	1182w-m	1182(5)	
						1172m	1171(8)	
1170m		1158m		(1158)		1133m		ρ (CH ₃ -N)
	1130(30)		1127(26,p)		1113(24)		1103(6)	ν (C-S) + ν (C-C)
	1074(15)		1077(14,p)		1060(17)		1055(8)	ν (N-CH ₃)(Gf.)
1058vs		1046vs		1034s		1000s		ν (N-CH ₃)(Geg.)
872s		861s		847s		826s		ν (C-S)(Geg.)
	740(48)		709(30,p)		684(38,br)		643(15)	δ_s SCN(Gf.)
725vs	722 sh	760s	725 sh	725m-s	(684)	770s,br	769(1,br)	ρ (CH ₃ -M)
(688)	(680)	700sh	690w, sh			710w,sh		
(688)		665w-m		648w		599w-m		δ_s SCN(Geg.)
688s	683(17)	580s	581(26,dp)	522s	525(28)		539(13)	ν_{as} (MC _r)
							531(14)	
579s	583(57)	540s	542(100,p)	489w	488(100)	532m-s	496(100)	ν_s (MC _r)
511m		505w-m		497m		492s	513(48)	ν (MN)
	459(12)		449(8,p)		435(15)	510m	431(5)	δ (CNCH ₃)(Gf.)
408s	399(38)	370m-s	380(20,dp)	368w	370(32)	363m-s	362(9)	δ_s γ(NCS)
	370(8)		352(2)		330(5)		357 sh	(Gf. + Geg.)
338s	304(15)	265m	240(16,p)		203(14)		204(5)	ν (MS)
	260(6)		185(23)*			154(38)	154(38)	
			163(3)*, 148(29)*			113 sh		δ (MC _r) + γ(NCS)

^a Bei den Raman-Intensitäten handelt es sich um relative, nicht korrigierte Werte; die Intensitäten der IR-Absorptionen sind wie folgt charakterisiert: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit, sh = Schulter. Die Lösungs-Ramanaufnahme der Gallium-Verbindung **2b** war mit dem Feststoff-Spektrum identisch; die hohe Konzentration (ca. 30% in C₆H₆) erlaubte auch die Identifizierung schwacher Linien ohne merkliche Beeinträchtigung durch Lösungsmittelbanden. Die drei mit (*) bezeichneten Werte entstammen dem Feststoff-Spektrum.

^1H -NMR-Spektren keine Aufspaltung der Sn-CH_3 -Signale.

Ein azentrischer Z-Doppelfünfring liess sich lediglich beim Ga-Derivat **2b** schwingungsspektroskopisch charakterisieren, da nur hier die Z-Form in ausreichendem Masse angereichert werden konnte. Im Gegensatz zur E- weist die Z-Form (Symmetrie C_{2v}) kein Symmetriezentrum auf und zeigt daher erwartungsgemäss auch keine IR/Raman-Alternanz. Während beim entsprechenden Bis(dimethylgallium)oxamid [5] keine auffälligen Frequenzverschiebungen der Gerüstschwingungen zwischen E- und Z-Form beobachtet wurden, treten diese beim Dithiooxamid sehr deutlich in Erscheinung.

So beobachtet man z.B. eine Reihe von Schwingungen, die bei der E-Form beträchtliche (und alternierende) Gleich- und Gegentaktaufspaltung aufweisen, bei Z-**2b** im IR und Raman praktisch frequenzgleich; dies gilt für die $\nu(\text{N-CH}_3)$ -Vibrationen (1068 cm^{-1}), für die symmetrische NCS-Deformation (960 cm^{-1}) sowie für die Schwingungen mit hohem CS-Anteil (intensive IR- und Ramanlinie bei 1119 cm^{-1}). Alle diese Bewegungen sind in der E-Form starken Kopplungen unterworfen (s. Tab. 6). Dagegen erscheinen die CN-Valenzschwingungen des Z- anders als beim E-Isomeren in Gleich- und Gegentaktbewegung aufgespalten (1520 bzw. 1510 cm^{-1}). E- und Z-Form von **2b** lassen sich so, im Gegensatz zum homologen Oxamid-Derivat [5], alleine anhand der CN-Streckschwingungen unterscheiden; die IR-Intensitäten dieser Bewegungen können als grobes Mass für das E/Z-Isomerenverhältnis im Gemisch dienen.

Die Aufspaltung der $\nu_{\text{as}}(\text{GaC}_2)$ (578 und 592 cm^{-1}) aufgrund der unterschiedlichen Koordination der beiden GaMe_2 -Reste im Z-Isomeren stellt im Grunde die einzige Übereinstimmung mit den Spektren von E- und Z-Bis(dimethylgallium)-N,N'-dimethyloxamid [5] dar.

Die Vielzahl von Absorptionen bzw. Ramanlinien unterhalb 1600 cm^{-1} im IR- bzw. Ramanspektrum der für die Kristallstrukturanalyse gewonnenen, einheitlichen Silylverbindung **5b** (s.o.) zeigen kein Alternativ-Verhalten, so dass für diese Form jede hochsymmetrische Molekülstruktur ausgeschlossen werden muss. Bis(trimethylsilyl)-N,N'-dimethyldithiooxamid (**5b**) besitzt somit nicht die planare Struktur mit Z, Z-Orientierung der beiden Silylgruppen, die für das niedrigere N-H-Homologe **5a** gesichert ist (s.o., [8]). Symmetrierniedrigung durch "gemischte" E, Z-Orientierung für die beiden Thionamidfunktionen ist ebenfalls auszuschliessen, da das ^1H -NMR-Spektrum sofort nach dem Lösen nur je ein N- und Si- CH_3 -Singulett, d.h. jeweils magnetisch äquivalente Methylprotonen zeigt. Somit verbleiben Bauprinzipien der maximalen Symmetrie C_2 mit zwei um die zentrale C-C-Bindung mehr oder minder stark verdrehten Molekülhälften: genau diese Struktur wurde bei der Kristallanalyse gefunden (s.o., Fig. 2).

Die frequenzhöchsten, strukturell relevanten Banden im Spektrum der reinen Form von **5b** liegen bei 1460 cm^{-1} (IR: vs, RE: vw) sowie 1435 cm^{-1} (IR: m, RE: m-s) und gehören der asymmetrischen Gleich- bzw. Gegentak-SCN-Streckschwingung an. Die entsprechenden beiden symmetrischen Vibrationen ordnen wir den Banden bei 1370 und 1340 cm^{-1} (Gleich- bzw. Gegentak) zu. Da auch in den Spektren der Isomerengemische von **5b** und **6b** keine Absorptionen oberhalb 1500 cm^{-1} auftreten, ist Umlagerung in S-silylierte bzw. S-germylierte Formen [13] auszuschliessen; für derartige Imidothiolester-Strukturen wären $\text{C=N-Valenzschwingungen} \geq 1600\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten.

Die wichtige Gerüstvibration $\nu(\text{C-C})$ tritt bei 905 cm^{-1} in "normaler" Lage auf;

dies spricht für völlig andersartige Schwingungskopplungen als in den *E*-Bicyclen des Ga, Al usw. (s.o., [5]). Die Teilschwingungen der SiMe₃-Gruppen entsprechen praktisch ohne Diskrepanzen den in der Literatur [12,14] angeführten Daten. Erwähnenswert ist noch die SiN-Valenzschwingung mit sehr hoher Ramanintensität; sie liegt mit 438 cm⁻¹ an der unteren Grenze des für Si–N-Einfachbindungen typischen Bereichs [14].

In den Spektren eines equilibrierten Isomerengemischs von **5b** sind diese markanten und aussagekräftigen Schwingungen wiederzufinden; teilweise beträchtliche Linien-Verbreiterungen und/oder Aufspaltungen verhindern allerdings eine Separierung nach Einzelisomeren. Fest steht aber, dass keine der im Gemisch enthaltenen Strukturen hohe Symmetrie aufweist und damit z.B. den bicyclischen Gallium-Dithiooxamiden **2** vergleichbar wäre.

Experimentelles

Die Trimethylderivate von Al, Ga und In bzw. die Dimethylchloroverbindungen dieser Elemente sind käuflich erworben oder nach bekannten Vorschriften hergestellt worden. Auch die Trimethylchloro-Derivate des Siliciums, Germaniums und Zinns sowie Rubeanwasserstoff, (H₂N–CS)₂, sind im Handel erhältlich (E. Merck, Ventron GmbH) und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. *N,N'*-Dimethyldithiooxamid kann aus (H₂N–CS)₂ und einem Überschuss an Methylamin gewonnen werden [15], beträchtlich höhere Ausbeuten sind aber bei der Umsetzung von *N,N'*-Dimethyloxamid mit P₄S₁₀ in siedendem Toluol zu erhalten. Dazu setzt man pro Mol Oxamid zwei Mol P₄S₁₀ ein und kocht 10 h am Rückfluss. Nach Abdekantieren der noch heißen Toluol-Lösung fällt beim Abkühlen *N,N'*-Dimethyldithiooxamid aus, das durch zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol und anschließende Vakuumsublimation (80–90°C/ca. 0.1 bar) gereinigt wird. Analog hierzu stellten wir aus (CMe₃NH–CO)₂ und P₄S₁₀ das Dithiohomologe dar.

Analysen

Gef.: C, 32.53; H, 5.49; N, 18.66; S, 43.00. C₄H₈N₂S₂ ber.: C, 32.41; H, 5.44; N, 18.90; S, 43.25%.

Gef.: C, 52.01; H, 8.68; N, 12.15. C₁₀H₂₀N₂S₂ ber.: C, 51.68; H, 8.67; N, 12.05%.

Die Reaktionen der Elementalkylkomponenten mit den Dithiooxamiden erfolgte stets unter Schutzgasatmosphäre (N₂) in der schon mehrfach geschilderten Weise [2,3], die verwendeten Eduktmengen, die Ausbeuten und analytischen Daten der Derivate **1a–6b** sind in Tab. 7 zusammengefasst.

Geräte. IR: Perkin–Elmer PE 457 und 283, Nujol- und Hostaflonverreibungen. Raman: Coderg PH O, Anregung mit Argon- bzw. Krypton-Gaslasern (4880 bzw. 6471 Å); rotierende Probenhalterung [16].

¹H- und ¹³C-NMR: Pulsfourier-Transform-Spektren, Bruker WP 60, HFX 90 und HX 90E (22.63 MHz Nominalfrequenz). MS: Varian 711, 20 und 70 eV.

Röntgenstruktur

Die Messung der Beugungsintensitäten bei **5b**, **6b** erfolgte auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer Syntex P2₁ mit Mo-K_α-Strahlung und Graphitmonochromator bei ca. 173 K. Aus den optimierten Werten von 25 ausgesuchten Reflexen sind die Kristalldaten durch Ausgleichsrechnung erhalten worden.

TABELLE 7

PRÄPARATIVE UND ANALYTISCHE DATEN DER BIS(DIMETHYLMETALL)- UND BIS(TRIMETHYLELEMENT)DITHIOOXAMIDE 1-6

Ausgangsverbindungen (g(mmol))	Produkt	Ausbeute (%) ^a	Elementaranalyse (Gef.(ber.)(%))			
			C	H	N	
1.37 (19.0) AlMe ₃ ;	1.11 (9.2) (H ₂ N-CS) ₂	1a	30.91 (31.03)	6.00 (6.08)	11.88 (12.06)	23.4 Al (23.23)
2.05 (17.9) GaMe ₃ ;	1.05 (8.7) (H ₂ N-CS) ₂	2a	22.65 (22.68)	4.53 (4.44)	8.91 (8.82)	42.94 Ga (43.88)
2.69 (16.8) InMe ₃ ;	0.96 (8.0) (H ₂ N-CS) ₂	3a	17.66 (17.67)	3.54 (3.46)	6.94 (6.87)	56.0 In (56.29)
1.23 (17.1) AlMe ₃ ;	1.25 (8.4) (HNMe-CS) ₂	1b	36.47 (36.91)	6.95 (6.97)	10.67 (10.76)	20.22 Al (20.73)
1.40 (12.2) GaMe ₃ ;	0.90 (6.1) (HNMe-CS) ₂	2b	27.90 (27.79)	5.34 (5.25)	8.17 (8.10)	39.9 Ga (40.32)
2.73 (17.1) InMe ₃ ;	1.23 (8.3) (NHMe-CS) ₂	3b	21.98 (22.04)	4.11 (4.16)	6.36 (6.43)	52.0 In (52.67)
2.57 (12.9) Me ₃ SnCl;	0.92 (6.2) ^b (HNMe-CS) ₂	4b	24.88 (25.35)	5.01 (5.11)	5.86 (5.91)	- Sn (50.10)
1.00 (9.2) Me ₃ SiCl;	0.60 (4.0) ^b (HNMe-CS) ₂	5b	40.87 (41.05)	8.28 (8.27)	9.61 (9.57)	- Si (19.20)
1.67 (10.9) Me ₃ GeCl;	0.76 (5.1) ^b (HNMe-CS) ₂	6b	30.95 (31.47)	6.15 (6.34)	7.68 (7.34)	- Ge (38.04)
1.57 (13.7) GaMe ₃ ;	1.72 (6.5) (HNSiMe ₃ -CS) ₂	2c	31.69 (31.19)	6.83 (6.54)	6.25 (6.06)	29.86 Ga (30.17)
1.49 (13.0) GaMe ₃ ;	1.42 (6.1) (HNCMe ₃ -CS) ₂	2d	39.76 (39.11)	7.14 (7.03)	6.61 (6.52)	31.9 Ga (32.43)

^a Die Ausbeuten sind für die Reinprodukte nach den jeweiligen Reinigungsoperationen berechnet und auf die im Überschuss eingesetzte Komponente bezogen. ^b Das Dithiooxamid wird zunächst in Toluol mit der äquimolaren Menge etherischer LiMe-Lösung in das Dilithio-Salz umgewandelt; dieses wird sofort mit dem Trimethylelementchlorid umgesetzt.

Für die Siliciumverbindung **5b** ergaben sich: a 2528.3(7); b 1096.9(2); c 1170.7(3) pm; V 3246.7×10^6 pm³; ρ_{r0} 1.197 g cm⁻³ und $Z = 8$. Für **6b**: a 1283.9(4); b 1070.6(5); c 1119.9(5) pm; β 92.02(3)°; V 1637.3×10^6 pm³; ρ_{r0} 1.548 g cm⁻³ und $Z = 4$. Die systematischen Auslöschungen ($0kl$: $k = 2n + 1$; $h0l$: $l = 2n + 1$ und $hk0$: $h = 2n + 1$) ergaben bei **5b** eindeutig die Raumgruppe $Pbca$ und bei **6b** ($h0l$: $l = 2n + 1$ und $0k0$: $k = 2n + 1$) die Raumgruppe $P2_1/c$ [17]. Die gemessenen Intensitäten (bis $2\theta_{\text{max}}$ 50° bei **5b** 3258, davon 1246 mit $I < 2\sigma(I)$ und bei **6b** 2883, davon 477 mit $I < 2\sigma(I)$) wurden in relative F -Werte umgerechnet und für die Verfeinerung mit Gewichten versehen, die den Standardabweichungen aufgrund des statistischen Fehlers der Messung angepasst waren. Auf eine Absorptionskorrektur wurde bei beiden Strukturen verzichtet. Die Lösung des Phasenproblems gelang für **5b** mit direkten Methoden (System X-Ray; Programm: PHASE [18]). Die Wasserstoffatome konnten nach Verfeinerung der übrigen Atome aus einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Die Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konvergierte mit anisotropen Temperaturfaktoren (H-Atome isotrop) bei $R = 0.044$. Die Lösung der Struktur **6b** erfolgte mittels einer Pattersonsynthese, der die Lagen der Ge-Atome entnommen werden konnten. Die Ortsparameter der übrigen Atome wurden aus einer sich anschliessenden Fourier-Synthese erhalten; schliesslich sind die Lagen der H-Atome errechnet und durch eine Differenz-Fouriersynthese bestätigt worden. Der abschliessende F -Wert (H-Atome nicht verfeinert) betrug 0.064 ($R = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\|$). Die Rechnungen zur Strukturbestimmung wurden auf den Rechenanlagen CDC 6600/CYBER 174 des Universitätsrechenzentrums mit dem Programmsystem X-Ray 76 [18] ausgeführt. Zur Berechnung der Atomformfaktoren wurden die Werte von Cromer und Mann [19] verwendet. Die Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sowie der anisotropen Temperaturparameter können von den Autoren angefordert werden.

Dank

Für die Bereitstellung von Grossgeräten gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft; dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten. Für die Aufnahme der NMR-Temperaturmessreihen danken wir J. Rebell.

Literatur

- 1 H.-U. Schwering, J. Weidlein und P. Fischer, J. Organometal. Chem., 84 (1975) 17.
- 2 R. Gräf, Dissertation Univ. Stuttgart, (1979).
- 3 F. Gerstner, W. Schwarz, H.-D. Hausen und J. Weidlein, J. Organometal. Chem., 175 (1979) 33.
- 4 P. Fischer, R. Gräf, J.J. Stezowski und J. Weidlein, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 6131.
- 5 P. Fischer, R. Gräf und J. Weidlein, J. Organometal. Chem., 144 (1978) 95.
- 6 H. Schrem und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 444 (1978) 135.
- 7 T. Halder, H.-D. Hausen und J. Weidlein, Z. Naturforsch., B, 35 (1980) 773.
- 8 D. Rinne und U. Thewalt, Z. Anorg. Allg. Chem., 443 (1978) 185.
- 9 F. Gerstner, Dissertation Univ. Stuttgart, (1980).
- 10 L.M. Jackman und S. Sternhell, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2nd Edition, S. 111, Pergamon, Oxford (1969).
- 11 C.K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1965).

- 12 E. Maslowsky Jr., *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*, Wiley, London (1977); J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme, Stuttgart (1981).
- 13 H.O. Desseyn, A.J. Aarts, E. Esmans und M.A. Herman, *Spectrochim. Acta*, 35A(1979)1203; s. dort weitere Lit.
- 14 H. Bürger, *Organometal. Chem. Rev. (A)*, 3 (1968) 425.
- 15 O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.*, 262 (1891) 360.
- 16 B. Schaible, K. Roessel, J. Weidlein und H.-D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 409 (1974) 176.
- 17 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham (U.K.) (1969).
- 18 *The X-Ray System*, Version 1976, J.M. Stewart, Technical Report TR466 of the Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland (U.S.A.).
- 19 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, 24A (1968) 321.