

Journal of Organometallic Chemistry, 235 (1982) 253–264
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

TRIMETHYLMETALL-UROTROPINADDUKTE DES ALUMINIUMS, GALLIUMS, INDIUMS UND THALLIUMS

H. KRAUSE, K. SILLE, H.-D. HAUSEN und J. WEIDLEIN *

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

(Eingegangen den 30. März 1982)

Summary

Reactions of urotropine ($C_6H_{12}N_4$) with trimethylmetal derivatives of Al, Ga, In and Tl in various (1/1–1/4) molar ratios lead to stable and monomeric 1/1, 1/2 or 1/3 adducts in good yields, but no 1/4 addition product could be isolated. The vibrational spectra (IR and Raman) of all compounds are recorded and partly assigned. Some characteristic frequencies of the C_6N_4 -skeletons clearly show the symmetry changes in the series of the 1/1 \rightarrow 1/2 \rightarrow 1/3 adducts ($C_{3v} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{3v}$). The X-ray structure determinations of $C_6H_{12}N_4 \cdot GaMe_3$ ($Me = CH_3$) and $C_6H_{12}N_4 \cdot 2GaMe_3$, are in good agreement with the vibrational spectra. Both compounds crystallize in monoclinic space groups ($P2_1$ and $C2/c$). The Ga–N distances are around 214 pm, and the values for the C_6N_4 -skeletons are not significantly different from those for free urotropine.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von Urotropin ($C_6H_{12}N_4$) mit Trimethylmetallderivaten des Al, Ga, In oder Tl in verschiedenen (1/1–1/4) molaren Verhältnissen liefert stabile und monomere 1/1-, 1/2- bzw. 1/3-Addukte in guten Ausbeuten, aber kein isolierbares 1/4-Additionsprodukt. Die Schwingungsspektren (IR und Raman) wurden von allen Verbindungen aufgenommen und teilweise zugeordnet. An Hand einiger charakteristischer Schwingungen der C_6N_4 -Grundgerüste konnte der Symmetriewechsel innerhalb der 1/1 \rightarrow 1/2 \rightarrow 1/3 Adduktreihen ($C_{3v} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{3v}$) klar aufgezeigt werden. Die spektroskopischen Ergebnisse stimmen mit denen der Röntgenstrukturanalysen an $C_6H_{12}N_4 \cdot GaMe_3$ ($Me = CH_3$) und $C_6H_{12}N_4 \cdot 2GaMe_3$ gut überein. Beide Verbindungen kristallisieren in monoklinen Raumgruppen ($P2_1$ und $C2/c$), die Ga–N-Bindungslängen liegen bei etwa 214 pm und es sind für die C_6N_4 -Gerüste im Vergleich zum freien Urotropin keine signifikanten Änderungen zu beobachten.

Einleitung

Über Additionsverbindungen von Metalltrialkylen der III. Hauptgruppe mit Ammoniak und dessen Alkylderivaten [1,2], mit Hydrazin und seinen Methylsubstitutionsprodukten [3,4] sowie über Addukte mit Diaminen [5] ist schon sehr häufig berichtet worden. Zwar liegt das Schwergewicht auf Untersuchungen an Aluminiumtrialkylderivaten, doch lassen sich die Erkenntnisse zwanglos auf Trialkyle der schwereren Elemente dieser Gruppe übertragen (z.B. [6]). Vergleichsweise spärlich ist dagegen das in der Literatur zugängliche Datenmaterial über höhere Addukte mit drei- und mehrzähligen Lewisbasen [4,7].

Aufgrund seines hochsymmetrischen Aufbaus ist 1,3,5,7-Tetraazatricyclo-[3.3.1.1.^{3,7}]dekan (im folgenden sinnvollerweise kurz Urotropin genannt) als vierzählige "Käfigbase" besonders interessant. Die vier Stickstoffatome sollten befähigt sein, bis zu vier Moleküle einer einzähligen Lewissäure zu addieren, wobei die tetraedrische Anordnung der N-Atome einen optimalen Abstand der addierten Moleküle gewährleistete. Nur bei sterisch sehr anspruchsvollen Molekülen ist eine Beeinträchtigung der Additionsfähigkeit zu erwarten.

Da bisher in der Literatur nur das 2/1-AlMe₃-Urotropin-Addukt beschrieben worden ist [7], befassten wir uns mit der Darstellung, der spektroskopischen und der röntgenographischen Untersuchung verschiedener Additionsverbindungen von Urotropin mit Aluminium-, Gallium-, Indium- und Thallium-trimethyl.

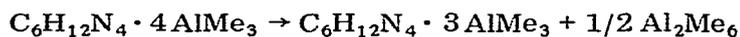
Darstellung und Eigenschaften

Die Urotropinaddukte sind im Prinzip sehr einfach zu erhalten: zu einer Suspension von Urotropin in Pentan, Hexan, Petroether, Benzol oder einem ähnlich indifferenten Lösungsmittel wird langsam, tropfenweise eine genau abgemessene Menge an Metalltrimethyl zugegeben, wobei die Reaktion unter leicht positiver Wärmetönung vor sich geht. Nach beendeter Zugabe wird unter stetigem Rühren noch 1–2 Stunden gelinde erwärmt, so dass in der Regel eine klare Lösung resultiert. Es ist nicht empfehlenswert, das Lösungsmittel im Vakuum zu entfernen, weil dann für die Einheitlichkeit des entstandenen Addukts keine Gewähr besteht, jedoch können diese durch langsames Abkühlen der verdünnten Lösungen in analytisch guter Qualität (wenn auch nicht optimaler Ausbeute) auskristallisiert und weitere Reinigungsschritte umgangen werden.

Je nach den gewählten molaren Verhältnissen der Ausgangskomponenten sind auf diese Weise aus Urotropin und den Trimethylderivaten des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums die 1/1, 1/2 und 1/3 Addukte zugänglich. Es handelt sich dabei um farblose, gut kristallisierende Festkörper, die in Alkanen (wie Pentan, Hexan usw.) in der Kälte kaum, bei höherer Temperatur jedoch gut, in aromatischen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind. Die Löslichkeit der 1/2-Addukte ist stets besonders gering. Gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit steigt die Empfindlichkeit mit zunehmendem Metallalkylanteil erwartungsgemäss drastisch an. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte lassen keinen kontinuierlichen Gang erkennen; erstaunlich ist aber, dass die 1/1- und 1/3-Addukte in der Regel um oder knapp oberhalb des Schmelzbereiches deutliche Zersetzungserscheinungen zeigen (im Falle der 1/3-Verbindungen ist die Abspaltung von Metalltrimethyl nachzuweisen, bei den AlMe₃-Addukten kommt es zusätzlich

zur Spaltung des Urotropinmoleküls und der Bildung geringer Mengen $[\text{Me}_2\text{AlNMe}_2]_2$, neben polymerem Material undefinierter Zusammensetzung), während die 1/2-Produkte definierte Schmelzpunkte aufweisen und im Vakuum unzersetzt sublimierbar sind (80–90°C/etwa 1 mbar).

Von den theoretisch möglichen 1/4-Addukten ist nur mit GaMe_3 ein Produkt mit annähernd der geforderten analytischen Zusammensetzung erhalten worden, welches allerdings derart empfindlich ist, dass bereits bei Raumtemperatur langsam die Abspaltung von Metalltrimethyl eintritt. Es wundert daher nicht, dass InMe_3 und TlMe_3 auf Grund ihrer im Vergleich zum GaMe_3 geringeren Lewis-säureaktivitäten keine isolierbaren 1/4-Addukte mit Urotropin ergeben. Aber auch AlMe_3 ergibt (selbst in grossem Überschuss angewandt) kein stabiles Tetraadditionsprodukt. Der Grund dafür ist wohl in der beträchtlich verringerten Lewisbasizität des vierten, noch unkoordinierten Stickstoffatoms des Urotropins zu suchen, die offensichtlich nicht mehr ausreicht, um das in Lösung dimer vorliegende Al_2Me_6 zu spalten. Ein evtl. in Lösung existentes Tetraaddukt zerfällt nach



in die thermodynamisch stabileren Komponenten. Bezüglich der Lewisbasizität ist das verbleibende 1/3-Addukt mit der Basenstärke von SbMe_3 vergleichbar; auch dieser potentielle Ligand ist nicht befähigt, mit $(\text{AlMe}_3)_2$ ein stabiles Addukt zu bilden, wogegen GaMe_3 und InMe_3 isolierbare Additionsverbindungen ergeben [6].

Die wichtigsten physikalischen Angaben sind zusammen mit den analytischen und präparativen Daten in Tab. 4 im Experimentellen Teil zu finden.

Spektren und Strukturen

Es besteht kein Zweifel daran, dass das Bauprinzip des Urotropinmoleküls auch in den Addukten erhalten bleibt und die Tetraedersymmetrie durch die angelagerten Metallalkylmoleküle keine grundlegende Änderung erfährt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des reinen Urotropins ist wegen der chemischen und magnetischen Äquivalenz aller Methylenprotonen nur ein Singulettsignal (bei 4.52 ppm in C_6D_6 bzw. bei 4.70 ppm in CDCl_3 , bezogen auf TMS) zu beobachten. Die Addition einer Lewisäure an eines der vier Stickstoffatome sollte sich theoretisch in den Spektren, neben den Signalen des addierten Moleküls, durch zwei intensitätsgleiche Singulett für die nun nicht mehr äquivalenten Methylengruppen zu erkennen geben. Tatsächlich ist jedoch eine derartige Aufspaltung weder für die 1/1 noch für die übrigen Addukte (selbst bis zu Temperaturen von -100°C nicht) zu erkennen, da die intra- oder intermolekularen Austauschreaktionen relativ zur Dauer des NMR-Experiments viel zu rasch ablaufen und somit nur ein "gemittelter" Wert für die chemischen Verschiebungen der unterschiedlichen Methylenprotonen messbar ist.

Die einfache Modellvorstellung einer bei der Adduktbildung zunehmenden Elektronendichte am Metallatom spiegelt sich in der beobachteten Hochfeldverschiebung der Metallmethylprotonenresonanzen wider. Parallel mit der sukzessiven Erhöhung der Anzahl koordinierter Metallalkylgruppen verringert sich die Lewisaktivität der *N*-Atome und damit auch die Abschirmung der Methyl-

protonen, zwar nur in geringem, aber messbaren Umfang.

Umgekehrt ist für die Methylenprotonen der Urotropinbase eine mit steigender Zahl von Adduktliganden zunehmende Entschirmung zu erwarten. Im Gegensatz dazu erfahren jedoch die Methylenprotonen der Addukte, relativ zum freien Urotropin, eine Hochfeldverschiebung, die proportional mit dem MMe_3 -Anteil sogar grösser wird. Die Ursache hierfür könnte die räumliche Abschirmung des Urotropins (bzw. der Methylenprotonen) durch die Trialkylmoleküle sein, ein Effekt, der mit steigendem Metallalkylanteil zunimmt und den erwarteten Entschirmungseffekt deutlich übertrifft. Eine Zusammenstellung der ^1H -NMR-spektroskopischen Messergebnisse ist in Tab. 1 gegeben.

Für die Auswertung der Schwingungsspektren der Urotropinaddukte kann eine sorgfältige und gewissenhafte IR/Ramanuntersuchung des Grundkörpers [8] zu aussagekräftigen Vergleichszwecken herangezogen werden. Dieses hochsymmetrische Molekül der Symmetrie T_d zeigt die geforderte teilweise IR/Raman-Alternanz für alle Gerüstschwingungen der Rassen F_2 (im IR und Raman) bzw. A_1 und E (nur im Raman zu beobachten). Bei der Adduktbildung verringert sich die Molekülsymmetrie von T_d nach C_{3v} (1/1-Addukte) und C_{2v} (1/2-Addukte), um dann wieder nach C_{3v} (1/3-Addukte) bzw. T_d (1/4-Addukte) anzusteigen. Verbunden damit ist zunächst eine beträchtliche Zunahme der IR- und Ramanbandenzahl sowie die Aufhebung des teilweisen Alternativgebots zu erwarten; nach Überschreiten des "Symmetrieminimums" bei den 1/2-Addukten muss umgekehrt mit einer stufenweisen Verminderung der Bandenzahlen gerechnet werden. Da aber schon der Grundkörper ein komplexes und schwer durchschaubares Schwingungsspektrum besitzt, ist an eine vollständige Zuordnung der Adduktspektren nicht zu denken, zumal zwingend benötigte Lösungs- oder Einkristall-Polarisationsaufnahmen fehlen und die Instabilität der hochalkylierten Spezies im Laserlicht auch die Registrierung brauchbarer Feststofframanspektren verhinderte. Dennoch sind die Symmetrieänderungen innerhalb der

TABELLE 1

WERTE DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN δ (in ppm) DER METHYL- UND METHYLEN-PROTONEN (bezogen auf TMS als internem Standard)

Verbindung	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{MCH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{MCH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{MCH}_3)$
	(in C_6D_6)		(in CD_2Cl_2)		(in CDCl_3)	
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (= U)	4.52	—	4.66	—	4.70	—
U · AlMe_3	4.14	−0.51	4.64	−0.99	4.65	−0.98
U · 2AlMe_3	4.00	−0.59	4.63	−0.95	4.61	−0.94
U · 3AlMe_3	4.03	−0.67	4.61	−0.89	4.59	−0.91
U · GaMe_3					4.58	−0.63
U · 2GaMe_3					4.48	−0.59
U · 3GaMe_3					4.42	−0.55
U · 4GaMe_3					4.33	−0.48
U · InMe_3	4.15	−0.15	4.58	−0.53		
U · 2InMe_3	4.01	−0.18	4.52	−0.48		
U · 3InMe_3	3.96	−0.20	4.44	−0.42		
U · 3TlMe_3	4.11	2.51 −1.49	4.50	2.33 −1.69		$J(\text{TlCH})$ 240 Hz

Adduktreihen an Hand einiger typischer C_6N_4 -Gerüstschwingungen des Urotropinskeletts deutlich zu beobachten, wobei die Aufspaltungen von Vibrationen der Rassen F_2 und E den Symmetriewechsel am besten widerspiegeln.

In Fig. 1 sind die markanten Veränderungen der Spektren der $GaMe_3$ -Adduktreihe in Strichdiagrammform skizziert; die Zuordnung, Intensität und Frequenzlage der einzelnen Banden ist für die Ergebnisse der IR-Messungen angegeben. Nur für den Grundkörper sind zwangsläufig auch Ramandaten berücksichtigt. Der Übergang von T_d nach C_{3v} und C_{2v} gibt sich durch die Aufspaltung der F_2 oder E Gerüstschwingungen in zwei bzw. drei meist eng benachbarte Absorptionen zu erkennen. Zusätzlich zu den skizzierten systematischen Änderungen treten in den Adduktspektren weitere Banden auf, die im Spektrum des reinen Urotropins fehlen, da sie hier Vibrationen der IR- und Raman-inaktiven Rassen F_1 oder A_2 angehören. Beispielsweise ist um 1190 – 1200 cm^{-1} stets eine Absorptionsbande geringer bis mittlerer Intensität zu finden (im 1/2-Adduktspektrum zweifach aufgespalten), die zweifellos einer CN-Schwingung zuzuordnen ist. Sie gehört der Rasse E (B_1 und B_2 für die 1/2-Addukte) an und stimmt in ihrer Frequenzlage gut mit dem rechnerisch bestimmten Wert von 1179 cm^{-1} für die

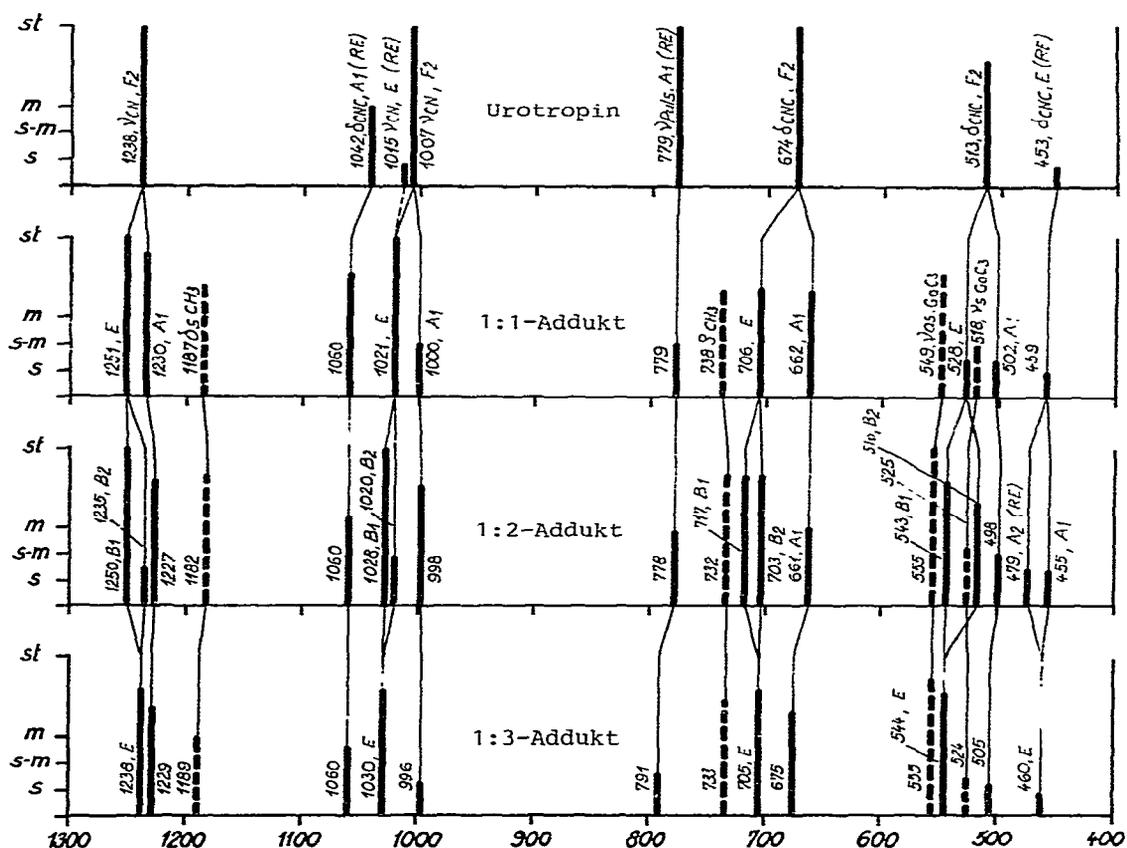


Fig. 1. Auszug aus den IR-Spektren der 1/1-, 1/2- und 1/3-Galliumtrimethyl-Urotropinaddukte (Erläuterungen im Text).

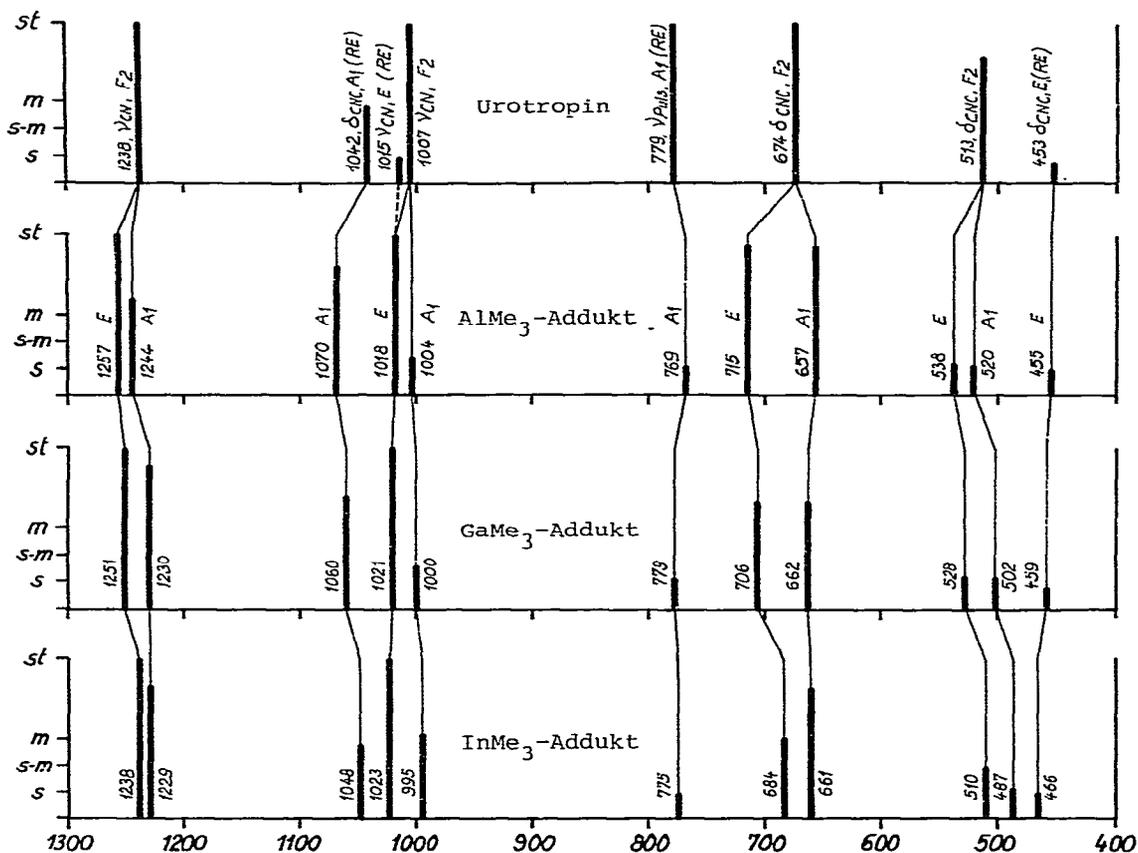


Fig. 2. Auszug aus den IR-Spektren der 1/1-Addukte von AlMe_3 , GaMe_3 und InMe_3 (Erläuterungen im Text).

entsprechende inaktive Bewegung der Rasse F_1 des reinen Urotropins überein [8].

Fig. 1 lässt auch erkennen, dass die Eigenschwingungen der GaMe_3 -Bausteine (gestrichelt eingezeichnet) wegen ihrer ausgeprägten Lagekonstanz keinen Beitrag zur Strukturunterscheidung leisten können. Umgekehrt ist schwingungsspektroskopisch ein Wechsel der Metallalkylreste nur an Hand eben dieser charakteristischen Schwingungen der MMe_3 -Gruppen nachzuweisen, während die Vibrationen der C_6N_4 -Grundgerüste keine auffälligen Unterschiede zeigen (Fig. 2), wenn auch eine fast monotone Annäherung an die Werte des freien Urotropins für die in Fig. 2 gezeigte homologe Reihe der 1/1-Addukte des Aluminium-, Gallium- und Indiumtrimethyls zu erkennen ist.

Zur Vervollständigung des Datenmaterials berichten wir im folgenden noch über die Kristallstrukturanalysen zweier Vertreter dieser Adduktspezies.

Kristallstrukturuntersuchungen

Alle Trimethylmetallurotropinaddukte neigen sehr stark zur Zwillingskristallbildung, ausserdem sind im Röntgenlicht stets erhebliche Zersetzungserscheinungen zu beobachten.

nungen zu beobachten, so dass von vornherein keine besonders guten Messdaten erwartet werden konnten. Nur für das 1/1- sowie das 1/2-Addukt mit Galliumtrimethyl waren diese Datensätze für eine Auswertung geeignet.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte bei etwa -100°C durch Optimieren der Winkelwerte ausgesuchter Reflexe an einem "Syntex $P2_1$ " Vierkreisdiffraktometer und anschliessender Verfeinerung der Messwerte. Beide Addukte kristallisieren in monoklinen Raumgruppen, die Kristalldaten sind für $\text{U} \cdot \text{GaMe}_3$: a 652.3(1), b 1094.3(2), c 910.6(1) pm; β 110.32(1) $^\circ$; $Z = 2$; ρ_{gem} 1.35; $\rho_{\text{röntg}}$ 1.39 g/cm 3 ; $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 22.5 cm $^{-1}$; für $\text{U} \cdot 2\text{GaMe}_3$: a 2150.8(8), b 693.2(1), c 1288.5(2) pm; β 119.09(2) $^\circ$; $Z = 4$; ρ_{gem} 1.44, $\rho_{\text{röntg}}$ 1.46 g/cm 3 ; $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 32.2 cm $^{-1}$.

Systematische Auslöschungen beim 1/1-Addukt ($0k0$: $k = 2n + 1$) führen zu den Raumgruppen $P2_1$ (azentrisch) oder $P2_1/n$ (zentrosymmetrisch) bzw. beim 1/2-Derivat (hkl : $h + k = 2n + 1$); $h0l$: $l = 2n + 1$) zu den Gruppen Cc (azentrisch) oder $C2/c$ (zentrosymmetrisch). Statistische Tests der E -Werte ergaben eine azentrische Intensitätsverteilung beim 1/1-Addukt ($P2_1$) und eine zentrosymmetrische bei der 1/2-Verbindung ($C2/c$). Im Verlauf der Strukturbestimmung erwiesen sich diese Raumgruppen als richtig. Für die Strukturbestimmung wurden bei ungefähr -100°C beim 1/1-Addukt bis zu einem $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$ 1863 unabhängige Reflexe vermessen, von denen 229 eine Intensität $I < 2\sigma(I)$ hatten; beim 1/2-Addukt hatten bis zu einem $\theta_{\text{max}} = 32.5^\circ$ von 3256 vermessenen, unabhängigen Reflexen 427 eine Intensität $I < 2\sigma(I)$ (jeweils ω -scan, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Wegen der Zersetzung im Röntgenlicht wurden für die Messung des 1/2-Addukts über den angegebenen Bereich zwei Kristalle benötigt. Die Korrelation der beiden Teilsätze an Messdaten erfolgte über Reflexe gleicher Indizes, die an beiden Kristallproben vermessen wurden.

Die Lösung beider Strukturen gelang über dreidimensionale Patterson-Synthesen, welchen zunächst die Ortsparameter der weitaus am stärksten streuenden Galliumatome entnommen werden konnten. Wiederholten Fourier- und Differenzfouriersynthesen waren schliesslich die Ortsparameter auch der übrigen Atome (ausser Wasserstoff) zu entnehmen. Die Verfeinerungen, bei welchen die $|F_o|$ -Werte mit Gewichten versehen waren für deren Berechnung die Standardabweichungen auf Grund der statistischen Fehler der Messungen dienten, konvergierten mit anisotropen Temperaturparametern beim Monoaddukt bei einem R -Wert* von 0.052, beim 1/2-Addukt bei $R = 0.098$ ($R = \sum \omega ||F_o| - |F_c|| / \sum \omega |F_o|$).

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 2 und 3 enthalten. Die Benennung der Atome in den Figuren 3 und 4 entsprechen derjenigen in den Tabellen.

Die Raumgruppe $P2_1$ bietet lediglich die allgemeine zweizählige Lage x, y, z ; $\bar{x}, 1/2 + y, \bar{z}$. Die Atome eines Moleküls im Monoaddukt sind symmetrieunabhängig.

Die Urotropinkohlenstoffe C(6) und C(7) des 1/2-Addukts besetzen die vierzählige spezielle Lage (4e) der Raumgruppe $C2/c$, alle übrigen Atome die allgemeine achtzählige Lage [10]. In jedem der letzteren (x, y, z) findet sich daher im Molekül ein symmetriebezogenes ($\bar{x}, y, 1/2 - z$), welches den gleichen Index

* Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren kann von den Autoren angefordert werden.

TABELLE 2

ORTS- UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN (jeweils $\times 10^4$)^a. Der Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ hat die Dimension pm^2 . (In Klammern sind die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen angegeben).

	Atom	x/a	y/b	z/c	U
$U \cdot \text{GaMe}_3$	Ga	8680(1)	4999(1)	5870(1)	192(2)
	C(5)	11787(9)	5035(18)	5966(6)	289(24)
	C(6)	7665(28)	3463(11)	6602(19)	215(62)
	C(7)	7671(28)	6570(16)	6437(22)	302(31)
	N(1)	6984(6)	5032(16)	3395(5)	188(15)
	N(2)	6434(23)	6143(13)	1007(19)	205(31)
	N(3)	3354(7)	5025(16)	1333(5)	237(17)
	N(4)	6307(29)	3906(14)	0884(18)	281(37)
	C(12)	7491(18)	6129(13)	2628(17)	233(38)
	C(13)	4555(7)	5048(18)	3032(6)	203(19)
	C(14)	7586(25)	3912(12)	2647(14)	189(32)
	C(23)	4080(30)	6147(15)	0695(17)	316(42)
	C(24)	6952(9)	4945(20)	0289(17)	293(23)
	C(34)	3929(32)	3975(16)	0605(23)	195(31)
	$U \cdot 2\text{GaMe}_3$	Ga	3547(1)	3861(1)	2418(1)
C(1)		4053(6)	5567(19)	3786(9)	708(32)
C(2)		2994(6)	1760(17)	2641(11)	733(33)
C(3)		3144(6)	5134(19)	0853(9)	743(33)
N(1)		4406(4)	2148(11)	2466(6)	488(18)
N(2)		4712(5)	-0335(11)	1417(7)	549(21)
C(4)		4707(5)	0851(15)	3545(8)	504(22)
C(5)		4119(5)	0866(16)	1373(8)	541(24)
C(6)		5000	3372(17)	2500	415(28)
C(7)	5000	-1562(19)	2500	656(38)	

^a Die Liste der anisotropen Temperaturfaktoren kann auf Wunsch angefordert werden.

trägt, aber durch (') gekennzeichnet ist. In beiden Verbindungen ist Gallium verzerrt tetraedrisch von 3 Methylkohlenstoffen und einem Stickstoffatom umgeben. Die Ga-N-Abstände stimmen sehr gut überein und sind vergleichbar mit bereits beschriebenen $\text{X}_3\text{Ga} \leftarrow \text{N}$ -Addukten wie $\text{H}_3\text{Ga} \leftarrow \text{NMe}_3$, $\text{Cl}_3\text{Ga} \leftarrow \text{NMe}_3$, $\text{Me}_3\text{Ga} \leftarrow \text{Dimethylacetylhydrazid}$ u.a. [11–14].

Im Monoaddukt sind die C-N-Abstände des Urotropinbausteins sehr unterschiedlich und differieren bis zum Fünffachen der Standardabweichung. Sie sind mit 147.8 pm im Mittel zweifelsfrei länger als im Urotropin selbst [15]. Wenn auch auf Grund der hohen Standardabweichungen schwerlich eine Tendenz diskutiert werden kann, ist doch bemerkenswert, dass die C-N-Abstände, bei denen das Stickstoffatom mit GaMe_3 verbunden ist, im Mittel um 3 pm grösser sind (150.1), als der Mittelwert der übrigen C-N-Bindungslängen (147.0). Dies stimmt auch mit den Beobachtungen bei Addukten von I_2 an Urotropin überein [16].

Die Verzerrung des Urotropingerüsts im symmetrischen 1/2-Addukt ist geringer als im Monoaddukt. Die C-N-Abstände differieren maximal um das Zweifache der Standardabweichung. Die Mittelwerte der C-N-Bindungslängen (152.7) sind gegenüber denen des freien Urotropins und auch denen des Monoaddukts stark vergrößert. Auffällig sind auch hier die verlängerten C-N-Abstände bei den mit Gallium koordinierten Stickstoffatomen. Im Mittel (153.6

TABELLE 3

BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) (In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen).

Abstände		Winkel		Winkel	
<i>U · GaMe₃</i>					
Ga—C(5)	199.8(7)	C(5)—Ga—C(6)	116.7(7)	C(23)—N(2)—C(24)	106.7(11)
Ga—C(6)	200.5(16)	C(5)—Ga—C(7)	113.4(8)	C(13)—N(3)—C(23)	105.6(11)
Ga—C(7)	197.2(19)	C(6)—Ga—C(7)	117.7(8)	C(13)—N(3)—C(34)	111.7(13)
Ga—N(1)	213.9(17)	C(5)—Ga—N(1)	101.0(2)	C(34)—N(3)—C(23)	107.8(12)
N(1)—C(12)	148.4(21)	C(6)—Ga—N(1)	104.7(6)	C(14)—N(4)—C(24)	106.1(11)
N(1)—C(13)	150.2(8)	C(7)—Ga—N(1)	99.4(7)	C(14)—N(4)—C(34)	109.6(16)
N(1)—C(14)	151.8(20)	Ga—N(1)—C(13)	110.6(3)	C(24)—N(4)—C(34)	109.4(13)
N(2)—C(12)	139.5(22)	Ga—N(1)—C(12)	113.0(8)	N(1)—C(12)—N(2)	113.5(10)
N(2)—C(23)	146.2(25)	Ga—N(1)—C(14)	109.9(7)	N(1)—C(13)—N(3)	111.5(5)
N(2)—C(24)	155.4(25)	C(13)—N(1)—C(14)	109.2(11)	N(1)—C(14)—N(4)	110.0(10)
N(3)—C(13)	147.2(13)	C(13)—N(1)—C(12)	106.1(11)	N(2)—C(24)—N(4)	112.8(11)
N(3)—C(23)	150.3(23)	C(12)—N(1)—C(14)	107.9(9)	N(2)—C(23)—N(3)	111.9(12)
N(3)—C(34)	144.0(25)	C(12)—N(2)—C(24)	109.6(11)	N(3)—C(34)—N(4)	112.7(13)
N(4)—C(14)	153.1(22)	C(12)—N(1)—C(23)	107.8(14)		
N(4)—C(24)	138.6(25)				
N(4)—C(34)	148.8(26)				
<i>U · 2GaMe₃</i>					
Ga—C(1)	196.9(20)	C(1)—Ga—C(2)	113.9(6)	C(5)—N(1)—C(6)	107.3(8)
Ga—C(2)	197.1(15)	C(2)—Ga—C(3)	116.1(5)	C(5)—N(2)—C(4')	112.9(8)
Ga—C(3)	200.2(21)	C(2)—Ga—C(3)	118.4(4)	C(5)—N(2)—C(7)	109.2(9)
Ga—N(1)	213.8(9)	C(1)—Ga—N(1)	102.9(4)	C(7)—N(2)—C(4')	108.7(6)
N(1)—C(4)	152.7(17)	C(2)—Ga—N(1)	99.2(5)	N(1)—C(4)—N(2')	109.7(9)
N(1)—C(5)	155.2(17)	C(3)—Ga—N(1)	102.4(5)	N(1)—C(5)—N(2)	108.8(7)
N(1)—C(6)	153.0(12)	C(4)—N(1)—C(5)	108.6(7)	N(1)—C(6)—N(1')	114.6(9)
N(2)—C(4')	151.6(16)	C(4)—N(1)—C(6)	108.0(6)	N(2)—C(7)—N(2')	109.5(9)
N(2)—C(5)	151.9(16)				
N(2)—C(7)	151.9(16)				

pm) beträgt diese Verlängerung etwa 2 pm (Mittelwert der übrigen C—N-Bindungslängen 151.8 pm).

Experimentelles

Sämtliche Umsetzungen wie auch die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurden, soweit möglich, in geschlossenen Apparaturen unter Schutzgasatmosphäre (Reinststickstoff) durchgeführt, wobei die schon ausführlich beschriebenen Methoden angewendet wurden [17]. Handelsübliches, analysenreines Urotropin und die ebenfalls im Handel erhältlichen oder nach erprobten Vorschriften [6,17] synthetisierten Trimethylderivate des Al, Ga, In und Tl dienten als Ausgangsmaterialien für die Adduktpräparationen. In allen Fällen wurde feinstgepulvertes, sorgfältig getrocknetes Urotropin etwa in 15 ml Toluol (oder besser n-Hexan) vorgelegt und unter heftigem Rühren mit der genau eingewogenen Menge Metalltrimethyl (in der 10-fachen Menge an Toluol bzw. Hexan gelöst) tropfenweise versetzt. Nach Vereinigung der Reaktionspartner wird zum Sieden erhitzt und (falls nötig) soviel weiteres Lösungsmittel zugefügt, bis eine klare Lösung resultiert. Durch langsames Abkühlen der Reaktionslösungen

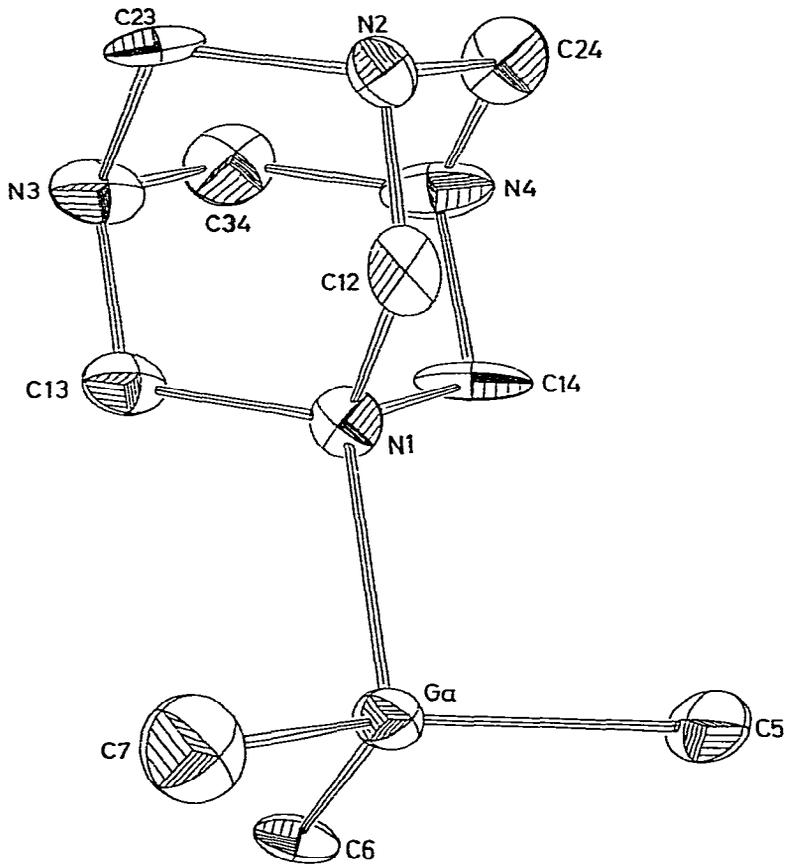


Fig. 3. Molekülstruktur von $C_6H_{12}N_4 \cdot GaMe_3$. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm "Ortep" [9] verwendet.

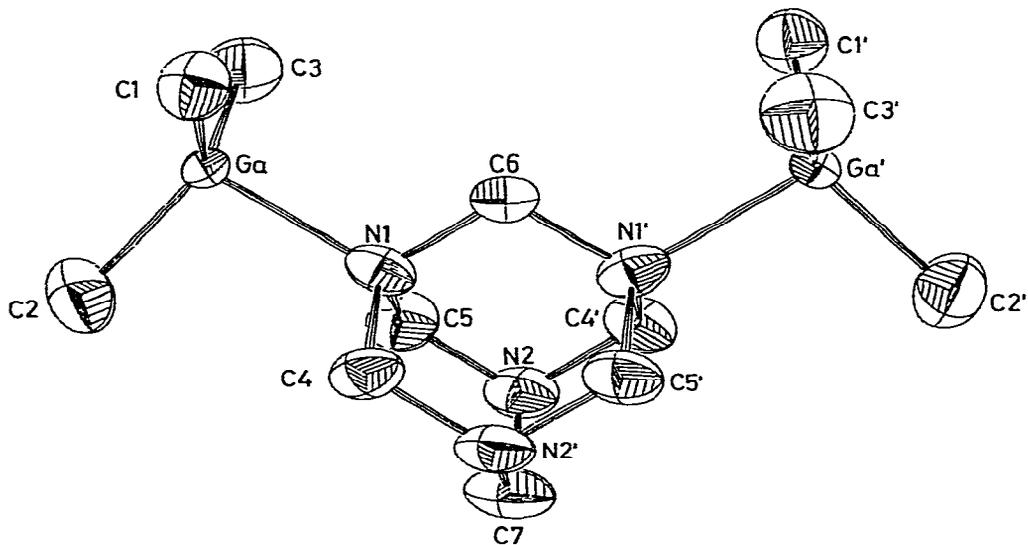


Fig. 4. Molekülstruktur von $C_6H_{12}N_4 \cdot 2 GaMe_3$ (weitere Hinweise siehe Fig. 3).

TABELLE 4
PRÄPARATIVE UND ANALYTISCHE DATEN

Urotropin/MR ₃ (g/mmol)		Addukt	Aus- beute	Analysendaten (gef. (ber.) (%))				Fp (°C)
				M	C	H	N	
2.27(16.2)	1.19(16.4)	U · AlMe ₃	70	12.42 (12.71)	50.08 (50.93)	9.81 (9.97)	26.41 (26.39)	163–164 (Zers.)
2.32(16.6)	2.39(33.2)	U · 2AlMe ₃	75	18.84 (18.98)	49.82 (50.69)	10.31 (10.63)	19.62 (19.70)	143
1.25(8.9)	2.15(29.8)	U · 3AlMe ₃	89	22.21 (22.71)	48.95 (50.54)	10.21 (11.03)	16.00 (15.72)	219 (Zers.)
1.60(11.4)	1.31(11.4)	U · GaMe ₃	67	27.21 (27.34)	42.48 (42.39)	8.33 (8.30)	22.04 (21.97)	128
1.56(11.1)	2.57(22.4)	U · 2GaMe ₃	72	37.75 (37.70)	39.14 (38.97)	8.26 (8.18)	15.22 (15.15)	115–116
1.10(7.8)	2.76(24.0)	U · 3GaMe ₃	70	42.88 (43.16)	36.92 (37.17)	8.14 (8.11)	11.51 (11.56)	128 (Zers.)
1.34(9.6)	1.70(10.6)	U · InMe ₃	70	38.50 (38.26)	36.82 (36.02)	7.17 (7.05)	17.98 (18.67)	135 (Zers.)
0.76(5.4)	1.74(10.8)	U · 2InMe ₃	82	49.35 (49.92)	31.45 (31.33)	6.61 (6.57)	12.65 (12.18)	134
0.43(3.1)	1.97(12.3)	U · 3InMe ₃	92	55.28 (55.56)	29.08 (29.06)	6.50 (6.34)	8.87 (9.04)	139 (Zers.)
0.25(1.78)	1.96(7.86)	U · 3TlMe ₃	78	68.30 (69.00)	20.32 (20.28)	4.50 (4.42)	6.64 (6.30)	88–89 (Zers.)

(Wärmebad oder eine einfache Wärmeisolierung, für TlMe₃- und InMe₃-Derivate ist im Dunkeln zu arbeiten) kristallisieren die Addukte in relativ guten Ausbeuten und zufriedenstellender analytischer Qualität aus. Zur weiteren Reinigung kann die Umkristallisation wiederholt durchgeführt werden. Die eingesetzten Substanzmengen und die Analysenwerte der Addukte sind in Tab. 4 enthalten.

Die C-, H- und N-Gehalte sind nach den üblichen Methoden der organischen Verbrennungsanalyse erhalten worden, die Metallanteile bestimmten wir mit 0.1 M Titriplex III und PAN/Cu²⁺-Indikator [18]. Für die Aufnahme der IR-Spektren stand ein Spektrometer PE 283 der Fa. Perkin–Elmer zur Verfügung, die Ramanmessungen sind mit einem Coderg-Spektrophotometer, Modell PHO, die Protonenresonanzspektren mit einem Bruker NMR-Gerät, WP 60, angefertigt worden. Die bei den Röntgenstrukturbestimmungen angefallenen Berechnungen erfolgten mit dem Programmsystem "X-Ray 76" [19] auf den Rechenanlagen CYBER 174 und CDC 6600 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart. Bei Strukturfaktorberechnungen waren die Atomformfaktoren nach Cromer und Mann [20] parametrisiert. Eine Korrektur des Absorptionsfehlers mit dem Teilprogramm ABSORB [19] beim 1/1-Addukt ergab eine geringfügige Verbesserung der Ergebnisse (Kristallabmessungen: 0.04 × 0.03 × 0.02 cm). Die unregelmässige Ausbildung der Kristallproben liess beim 1/2-Addukt keine Korrektur des Absorptionsfehlers zu, welche die spezielle Ausbildung des Kristalls berücksichtigte. Wegen mangelnder Reflexe geeigneter Winkelwerte und Intensität schien auch eine empirische Korrektur wenig sinnvoll, so dass hier auf eine Korrektur des Absorptionsfehlers verzichtet worden ist.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 L.M. Dennis und W. Patnode, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932) 182; C.A. Kraus und F.E. Toonder, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 19 (1933) 292.
- 2 G.E. Coates, *J. Chem. Soc.*, (1951) 2003; G.E. Coates und R.A. Whitcombe, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3351.
- 3 D.F. Clemens, W.S. Brey und H.H. Sisler, *Inorg. Chem.*, 77 (1965) 170 und die dort zitierte Lit.
- 4 K.H. Thiele und W. Brüser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 348 (1966) 179; N.R. Fetter, B. Bartocha, F.E. Brinkman jr. und D.W. Moore, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1359.
- 5 A. Storr und B.S. Thomas, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 3667.
- 6 K. Sille, Diplomarbeit Universität Stuttgart, 1977.
- 7 N.R. Fetter und D.W. Moore, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 885.
- 8 J.E. Bertie und M. Solinas, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 1666.
- 9 C.J. Johnson, Ortep Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.
- 10 International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1969.
- 11 L.M. Golubinskaya, A.V. Golubinskiĭ, V.S. Mastryukov, L.V. Vilkov und V.I. Bregadze, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) C4.
- 12 M. Hargittai, I. Hargittai und V.P. Spiridonov, *J. Mol. Structure*, 30 (1976) 31.
- 13 J.R. Durig, K.K. Chatterjee, Y.S. Li, M. Jalilian, A.J. Zozulin und J.D. Odom, *J. Chem. Phys.*, 73 (1980) 21.
- 14 F. Gerstner, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 197 (1980) 135.
- 15 L.N. Becka und D.W.J. Cruickshank, *Proc. Roy. Soc.*, 273A (1963) 435; V. Schomaker und P.A. Shaffer jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1555.
- 16 H. Pritzkow, *Acta Cryst.*, B31 (1975) 1589.
- 17 H. Krause, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1981, und die hier zitierte Literatur.
- 18 I.M. Kolthoff und F.J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry*, Part II, Vol. 2, 87, Interscience Publishers, New York, 1962; *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. 1B, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1960.
- 19 J.M. Stewart (Ed.), *The X-Ray System*, Version of 1976, Technical Report TR 446 of the Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland (USA).
- 20 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst. A*, 24 (1968) 321.