

Spektroskopische Untersuchungen von Organovinylderivaten des Galliums und Indiums

W. FRIES, K. SILLE und J. WEIDLEIN

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Stuttgart, Federal Republic of Germany

und

A. HAALAND

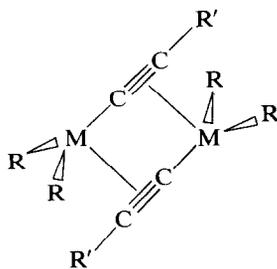
Department of Chemistry, University of Oslo, Bindern, Oslo 3, Norway

(Received 27 October 1979)

Abstract—The ^1H - and ^{13}C -NMR spectra as well as the i.r. and Raman spectra of $\text{Ga}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$, $\text{In}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ and some substitution products and adducts have been recorded. The various preparations are briefly mentioned and the spectroscopic results are discussed. Molecular associations via vinyl bridges (observed for $[\text{M}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3]_n$ and $[\text{Me}_2\text{M}(\text{CH}=\text{CH}_2)]_n$ with $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ and $n = 1, 5-3$) using a π -complex-type linkage of the monomers can be ruled out. In the derivatives $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{M}-\text{X}$ (with $\text{X} = -\text{Cl}, -\text{OMe}, -\text{CCMe}$) and the adducts $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{M}\cdot\text{OMe}_2$ only terminally bonded vinyl ligands are present.

EINLEITUNG

Die Organometallderivate der Elemente Aluminium, Gallium und Indium sind auf Grund des Elektronenmangels der Zentralatome in der Regel assoziiert, wobei einer der Metalliganden die Brückenfunktion in den Assoziaten übernimmt. Die Verknüpfung der Monomeren kann u.a. unter Ausbildung einer Drei-Zentren-Zwei-Elektronenbindung erfolgen: als Paradebeispiele für diese Art der Assoziation werden meist die einfachen Trialkyle des Aluminiums angeführt, bei welchen das α -C-Atom eines Alkylrests den Elektronenmangel der an der Brückenbindung beteiligten Al-Atome behebt. Nun sind in letzter Zeit für eine Reihe von metallorganischen Alkinylverbindungen der genannten Elemente spektroskopische und röntgenographische Erkenntnisse erlangt worden, nach welchen durchaus von einer π -komplexartigen Assoziationsweise gesprochen werden darf [1-3]:



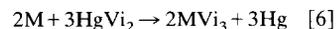
$\text{R} = \text{Me}; \text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}$
 $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga} \text{ und } \text{In}$

Neben diesen Alkinorganylen könnten auch die entsprechenden Alkenderivate einen vergleichbaren Bindungstyp der Assoziante aufweisen, und wir

versuchten, diese Frage mit Hilfe der uns zur Verfügung stehenden physikalischen Meßmöglichkeiten zu beantworten. Zwar ist nach Aussage der Röntgenstrukturanalyse des dimeren Diisobutylaluminiumbutenyls-1 [4] nicht von einer π -komplexartigen Verknüpfungsart zu sprechen, doch scheinen die im folgenden beschriebenen Untersuchungen vergleichbarer Gallium- und Indiumalkenyle gerechtfertigt, da auch in der Reihe der Alkinyle beträchtliche Unterschiede zwischen Al-einerseits und Ga-bzw. In-Derivaten andererseits beobachtet werden konnten. Über Elektronenbeugungsuntersuchungen wird noch an anderer Stelle berichtet werden.

EXPERIMENTELLES

Wir stellten die Trivinyle des Galliums und Indiums in Ausbeuten zwischen 85-90% durch Ummetallierung aus diesen Metallen und $\text{Hg}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ [5] nach folgender Gleichung her:



$\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Vi} = \text{CH}_2=\text{CH}-$ (Abkürzung wird im folgenden beibehalten.)

Zweckmäßigerweise wählt man zur vollständigen Umsetzung einen etwa 10-15%-igen Überschuss des Erdmetalls und rührt das alsbald durch Amalgambildung flüssig werdende Gemisch 20-30 Stunden bei Raumtemperatur. Die Reinigung der sich bildenden Trivinyle erfolgte durch wiederholte Vakuumdestillation (siehe Tabelle 1). Gallium- und Indiumtrivinyll zeigen sich durch eine relativ hohe Flüchtigkeit (sie entspricht etwa derjenigen der Triethylhomologen), eine große Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit, eine sehr gute Löslichkeit in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und vor allem durch einen üblen Geruch aus. Kryoskopische Molmassebestimmungen in Benzol [7] weisen das Ga-Derivat als zweifaches, das In-Homologe—im Rahmen der Meßmöglichkeit ebenfalls konzentrationsunabhängig—als dreifaches Assoziat aus.

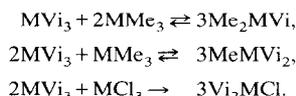
Der Versuch, aus metallischem Al und HgVi_2 zum entsprechenden AlVi_3 zu gelangen, schlug fehl, da es

nach kurzer Reaktionszeit zu einer heftigen Explosion kam, die wir auf eine rasch ablaufende, evtl. katalytisch beschleunigte Polymerisation des teilweise entstandenen AlVi_3 zurückführen.

Zur chemischen Charakterisierung sind mit den Trivinylen des Ga und In eine Reihe einfacher Reaktionen durchgeführt worden, die Addukte, bzw. Mono- oder auch Disubstitutionsprodukte ergaben. Die schwingungs- und NMR-spektroskopischen Daten dieser neuen Verbindungen leisteten bei der Struktur-aufklärung der Grundkörper GaVi_3 und InVi_3 wertvolle Hilfe.

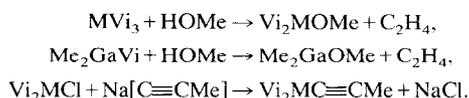
Im folgenden sind diese Reaktionen kurz skizziert.

(A) Komproportionierungsreaktionen



Die thermische Instabilität der Produkte erlaubt in keinem Falle eine destillative oder sublimative Reinigungsoperation, so daß stets exakt stöchiometrische Mengen reiner Ausgangskomponenten eingesetzt werden müssen. Längere Zeit bei Raumtemperatur haltbar sind nur die beiden festen Indiumderivate Me_2InVi und Vi_2InCl , die auch zufriedenstellend durch Umkristallisation aus Toluol oder Benzol gereinigt werden können. Die Reaktionen des GaVi_3 können in gewisser Weise als Gleichgewichtsreaktionen angesehen werden, denn es sind schon nach kurzer Lagerung bei Raumtemperatur beträchtliche Anteile der Ausgangskomponenten nachweisbar. Die Assoziationsverhältnisse der Verbindungen (die im wesentlichen denen der Grundkörper entsprechen) und einige physikalische Daten können ebenfalls Tabelle 1 entnommen werden.

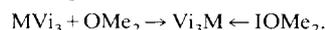
(B) Substitutionsreaktionen



Bemerkenswert ist hier, daß die Umsetzung von Me_2GaVi (und auch MeGaVi_2) mit Methanol ausschließlich zur Abspaltung von Äthylen führt und keine IR-spektroskopisch nachweisbaren Mengen an Methan entstehen.

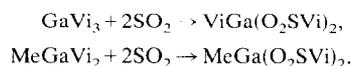
Die Methoxide Vi_2MOME sind, wie die Methylmethoxide Me_2MOME , in benzolischer Lösung trimer und z.Tl. ohne Zersetzung destillierbar. Die Propinyle $\text{Vi}_2\text{MC}\equiv\text{CMe}$ weisen einen Assoziationsgrad von zwei auf und konnten durch Umkristallisation aus Methylenchlorid gereinigt werden. (S. Tabelle 1.)

(C) Adduktbildung



Die in Benzol streng monomeren Etheraddukte sind bei Raumtemperatur stabil, im Vakuum und bei etwas erhöhter Temperatur (50–70°C) tritt aber bereits Dissoziation ein. Addukte von GaVi_3 und NMe_3 sind schon beschrieben worden [8].

(D) Einschubreaktionen



Es ist durch Umsetzung von GaVi_3 mit SO_2 im Verhältnis 1:1 nicht möglich, das zunächst erwartete Monosulfinat zu erhalten; vielmehr liegt bei dieser Reaktion neben dem oben formulierten Disulfinat unumgesetztes Ausgangsmaterial vor. Bei den SO_2 -Einschiebungsprodukten handelt es sich um polymere, unlösliche und nicht ohne Zersetzung schmelzbare Feststoffe, in welchen nach Aussage der IR-Spektren $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ -Brücken die Verknüpfung der Metallatome übernehmen, womit diesen mit großer Wahrscheinlichkeit die Koordinationszahl 5 zugeordnet werden muß [9].

In Tabelle 1 sind die physikalischen und analytischen Daten der beschriebenen Produkte zusammengefaßt. Da die Empfindlichkeit der Verbindungen in der Regel die Anwendung normaler C- und H-Analysenmethoden nicht

Tabelle 1. Physikalische und analytische Daten

Verbindung	$F_P(^{\circ}\text{C})$	$\kappa_D(^{\circ}\text{C}/\text{mm Hg})$	Assoziationsgrad	Analysewerte			Hal	
				C_{gesamt}	C+H als C_2H_4	η		
1 GaVi_3	-9	45/0,1	2,0–2,05	(47,77)	(6,02)	(53,79)	46,0 (46,22)	
2 InVi_3	27–28	70/0,001	2,93–3,00	(35,73)	(4,23)	(41,41)	40,6 (41,41) 56,5 (56,59)	
3a Vi_2GaCl	flüssig	n. destillierbar	2,0	(35,17)	(3,80)	(33,97)	33,1 (43,76)	43,5 (22,26)
3b Vi_2InCl	121, Zers.	umkrist.	2,01–2,05	(23,51)	(2,26)	(26,47)	25,9 (56,18)	55,7 (17,35)
4a $\text{Vi}_2\text{GaC}\equiv\text{CMe}$	flüssig	40/3,001, Zers.	2,0	(51,62)	(5,57)	(33,21)	33,2 (42,81)	42,3
4b $\text{Vi}_2\text{InC}\equiv\text{CMe}$	61–63	umkrist.	2,0	(40,43)	(4,36)	(26,01)	26,4 (55,21)	55,1
5a Vi_2GaOME	flüssig	50/0,001	3,0	(38,79)	(5,86)	(24,94)	25,2 (45,03)	44,3
6a Me_2GaVi	flüssig	n. destillierbar	1,28–1,65	nicht bestimmt			54,5 (54,97)	
6b Me_2InVi	67–68	umkrist.	2,97–3,02	28,4 (27,64)	5,16 (5,28)	(15,73)	66,8 (68,78)	
7a $\text{Vi}_3\text{Ga}\cdot\text{OME}_2$	flüssig	n. destillierbar	1,0	(45,80)	(7,62)	(41,21)	40,8 (35,40)	35,3
7b $\text{Vi}_3\text{In}\cdot\text{OME}_2$	flüssig	n. destillierbar	1,0	(39,71)	(6,25)	(33,53)	37,6 (47,44)	47,1
8a $\text{ViGa}(\text{O}_2\text{SVi})_2$	75–80, Zers.			24,8 (25,33)	3,03 (3,25)	(29,09)	25,1 (24,99)	

zuleiß, wurden diese Werte z.Tl. gemeinsam (gasvolumetrisch als C_2H_4) ermittelt [6]. Zur Vereinfachung wird die in der Liste vorgenommene Nummerierung der Produkte in folgenden weiterverwendet.

SPÉKTREN UND STRUKTUR

(A) Kernresonanzspektren

In den Protonenresonanzspektren der beiden Trivinyle **1** und **2**, sowie in den Spektren aller Derivate tritt im Bereich zwischen etwa 4,6–6,5 ppm (bezogen auf TMS) ein für Vinylgruppen typisches und innerhalb der Reihe der Produkte **1–7** nicht durch markante Unterschiede gekennzeichnetes Signalmultiplett in Erscheinung. In Abb. 1 ist das Linienmuster des $GaVi_3$ wiedergegeben.

Zurückzuführen sind diese sog. "ABC-Muster" auf die drei weder chemisch noch magnetisch äquivalenten Protonen der Vinylreste, wobei nicht nur die Kopplungsmöglichkeiten der Protonen untereinander sondern auch die Einflüsse des Bindungspartners X das Gesamtbild des Spektrenmusters prägen.

Theoretisch enthält ein ABC-Spektrum 15 Linien [10]. Drei davon sind als intensitätsschwache Kombinationslinien definiert und experimentell meist nicht zu beobachten. (Ausnahmen sind aber nicht ausgeschlossen!) Von den verbleibenden 12 Linien können jeweils 4 den Protonen H_A , H_B und H_C zugeordnet werden. Eine weitergehende, exakte Zuordnung der Meßergebnisse wird aber häufig durch Linienverbreiterungen (Überlappungen) und/oder die zu geringe Intensität einzelner Peaks erheblich erschwert oder gar

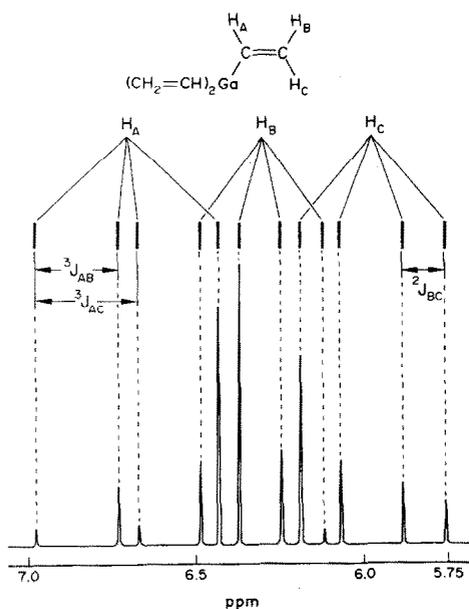
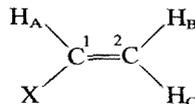


Abb. 1. Protonenresonanzspektrum von $GaVi_3$. (Die Messung wurde bei Raumtemperatur in C_6D_6 als Lösungsmittel mit einem Bruker-NMR-Gerät, Modell WP 60, durchgeführt.)

unmöglich. Die Lösung des Zuordnungsproblems ist deshalb rechnerisch angegangen worden, wozu wir ein iteratives Computerprogramm verwendeten. Es handelt sich um die vereinfachte BASIC-Version des FORTRAN-Programms "LAOCOON III"



[11], das speziell für 3-Spin-Systeme zugeschnitten ist—das aber ohne weiteres auf 4- oder auch 5 Spin-Systeme erweitert werden kann. Zur Berechnung benutzten wir einen Tischcomputer Commodore—Modell PET 2001.

Ziel des Rechenprogrammes ist es, geschätzte chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten so zu korrigieren, daß ein daraus berechnetes Spektrum möglichst gut mit dem experimentellen Datensatz übereinstimmt. Als Resultat erhält man die optimalen chemischen Verschiebungen, die zugehörigen Kopplungskonstanten, die Frequenzen der einzelnen Linien und deren Intensitäten.

Ga- und In-Trivinyl liegen in reiner Form und auch in Lösung stets als assoziierte Spezies vor, was plausibel nur durch eine intermolekulare Lewisäure-, -base- Reaktion, d.h. die Brückenfunktion eines der Vinyliganden erklärt werden kann. Im 1H -NMR-Spektrum sind demnach zwei Vinylsignalmultipletts zu erwarten, allerdings geht der Austausch geminaler und terminaler Vinylreste derart leicht vorstatten, daß selbst bei etwa $-100^\circ C$ keine Signalaufspaltungen beobachtet werden können. Man findet stets nur das "Mittel" der verschiedenen Vinylgruppen.

In Tabelle 2 sind die gemessenen und berechneten Frequenzwerte der Metalltrivinylspektren, die experimentell und rechnerisch bestimmten Linienintensitäten, die chemischen Verschiebungen sowie die zugehörigen Kopplungskonstanten zusammengefaßt.

Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und errechneten Frequenzwerten der Einzellinien und den chemischen Verschiebungen für die Protonen H_A , H_B und H_C darf als überzeugendes Votum für das Rechenverfahren angesehen werden. Größere Diskrepanzen sind für die Kopplungskonstanten J_{AB} und J_{AC} zu verzeichnen, obgleich die Forderung von KARPLUS [12]: $J_{AC} > J_{AB} > J_{BC}$ auch für die Meßwerte noch zufriedenstellend erfüllt ist und die Summe der Kopplungskonstanten der theoretischen Summe weitgehend entspricht und mit etwa 40 Hz in der Größenordnung für andere Metallvinyle liegt [13]. Damit ist aber noch nicht zu entscheiden, ob im Falle der Trivinyle **1** und **2** der gesuchte π -komplexartige Assoziations-typ vorliegt oder nicht.

Ersetzt man einzelne Vinylreste von **1** und **2**

Tabelle 2. Berechnete und beobachtete Frequenzwerte, Intensitäten, chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der ^1H -NMR-Spektren von GaVi_3 und InVi_3

ν_x	GaVi_3				ν_x	InVi_3			
	Frequenzen		Intensitäten			Frequenzen		Intensitäten	
	ber.	beob.	ber.	beob.		ber.	beob.	ber.	beob.
K	421,959		4		<	437,209		2	
A	418,434	418,39	32	37	A	426,055	426,08	130	91
A	403,969	403,92	232	186	A	411,767	411,80	355	302
A	400,398	400,44	80	41	A	407,235	407,22	132	96
B	389,457	389,46	243	248	B	394,911	394,95	397	438
A	385,933	385,98	815	813	A	392,907	392,94	371	962
K	382,408		102		B	388,182	388,19	1000	1000
B	382,133	382,133	898	1000	K	381,793	381,77	81	51
B	374,992	374,99	228	265	B	380,583	380,48	274	286
C	371,467	371,51	655	656	B	373,854	373,89	59	34
B	367,668	367,67	28	14	C	369,463	369,50	716	710
C	364,143	364,19	235	208	C	362,740	362,72	377	332
C	353,431	353,39	172	173	C	350,610	350,64	252	252
C	346,107	346,06	137	133	C	343,880	343,86	216	161
K	335,167		8		K	331,557		10	
ν_{H_A}	396,367	390,60*				404,52	399,61*		
ν_{H_B}	380,889	382,62*				356,59	356,2*		
ν_{H_C}	352,277	364,80*				359,35	361,81*		
J_{AC}	21,25	17,94				21,46	16,86		
J_{AB}	14,47	14,47				14,37	14,28		
J_{BC}	4,11	7,32				4,08	6,77		
ΣJ	39,83	39,73				39,91	39,91		

* Gewichtetes, arithmetisches Mittel; K = Kombinationslinie (alle Angaben in Hz).

durch andere Metalliganden, so wird—je nach der Lewisbasenstärke dieses neu eingeführten Substituenten—entweder dieser neue Substituent oder aber eine noch vorhandene $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Gruppierung die Brückenfunktion in den stets assoziierten Derivaten übernehmen. Wir stellten uns

die Frage, inwieweit schon an Hand der chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen zu entscheiden ist, ob den noch vorhandenen Alkenyliganden geminaler oder terminaler Bindungscharakter zukommt.

Wie die Zusammenstellung der δ -Werte für die

Tabelle 3. Berechnete und beobachtete Werte der chemischen Verschiebungen δ (in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der ^1H -NMR-Spektren für die Vinylderivate 1–7

Verbindung	berechnete Werte						gefunden	
	δ_{H_A}	δ_{H_B}	δ_{H_C}	J_{AC}	J_{AB}	J_{BC}	ΣJ	δ_{CH_3} -Ligand
1	6,61	6,35	6,04	21,25	14,47	4,11	39,83	
2	6,74	6,44	5,99	21,46	14,37	4,08	39,91	
3a	6,40	6,19	5,99	20,89	14,28	3,32	38,49	
3b	6,31	6,26	6,00	20,60	12,98	3,41	35,99	
4a	6,69	6,37	6,12	20,92	14,31	4,23	39,46	1,46
4b	6,56	6,41	6,08	20,95	13,91	3,55	38,41	1,39
5a	6,47	6,37	6,00	21,56	15,09	3,96	40,65	3,43
6a	6,61	6,36	6,02	21,21	14,24	4,37	39,82	-0,03
6b	6,75	6,48	6,07	21,92	14,44	4,63	40,99	-0,02
7a	6,78	6,47	6,11	21,16	14,84	4,83	40,83	2,91
7b	6,90	6,56	6,04	21,42	14,61	4,54	40,67	2,96
Mittelwerte								
für Ga	6,59(13)	6,35(8)	6,05(5)	21,17(23)	14,54(32)	4,14(50)	39,84(77)	
für In	6,67(20)	6,43(10)	6,04(4)	21,27(45)	14,06(59)	4,26(57)	39,39(150)	

Die Werte in Klammern entsprechen der Standardabweichung in der letzten Dezimalen.

Tabelle 4. Berechnete und beobachtete Werte der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der ^{13}C -NMR-Spektren von GaVi_3

	1-C		2-C		
	ber.	beob.	ber.	beob.	
	3339,4	3337,4	3281,0	3281,6	
	3334,7		3268,6	3268,9	
	3334,4	3335,4	3126,8	3125,6	
	3328,7	3329,1	3120,1	3121,4	
	3191,2	3191,9	3112,9	3113,6	
	3188,5	3189,1	3108,6	3108,6	
	3185,5	3185,9	2966,9	2966,1	
	3191,6	3179,9	2953,7	2955,1	
$\nu 1\text{-C}$	3260,5	3258,7	$\nu 2\text{-C}$	3117,3	3116,2
$J_{1\text{-C}\dots\text{H}_A}$	141,6	148,3	$J_{2\text{-C}\dots\text{H}_B}$	152,9	155,8
$J_{1\text{-C}\dots\text{H}_B}$	5,7	2,5	$J_{2\text{-C}\dots\text{H}_C}$	156,0	161,1
$J_{1\text{-C}\dots\text{H}_C}$	10,2	6,2	$J_{2\text{-C}\dots\text{H}_A}$	18,3	12,3

Alle Angaben in Hz.

Protonen H_A , H_B und H_C sowie der zugehörigen Kopplungskonstanten in Tabelle 3 zeigt, sind in der Reihe der Substitutionsprodukte (und Addukte) **3–7** keine Unterschiede zu verzeichnen, welche augenfällig auf endständige bzw. brückenbildende Vinylreste schließen lassen.

Entweder enthalten alle Derivate gleichartig (endständig) gebundene Vinylgruppierungen—was natürlich unmöglich ist—oder die Donator-Akzeptor Wechselwirkung zwischen Metall und Vinyl- π -System ist so schwach, daß in den ^1H -NMR-Spektren keine signifikanten Unterschiede zwischen geminaler und terminaler Bindungsart beobachtet werden können. Diese Aussage scheint trotz der hier vorgenommenen, groben Betrachtungsweise unter Vernachlässigung der zweifellos vorhandenen Einflüsse der zusätzlichen Metallsubstituenten ($-\text{Cl}$, $-\text{OMe}$, $-\text{C}\equiv\text{CMe}$, $-\text{Me}_2$) auf die chemischen Verschiebungen statthaft.

In den ^{13}C -Kernresonanzspektren sollten dagegen deutlichere Effekte auftreten, da hier ja die Veränderungen der direkt betroffenen Kohlenstoffatome der Vinyliganden aufgezeigt werden. Wir wählten aus unserer Palette der Organovinylverbindungen für die vergleichenden Messungen die Produkte **1**, **4a** und **6a** (bzw. die Indiumhomologen **2**, **4b** und **6b**) aus, weil in diesen Fällen zumindest die Übereinstimmung gleicher (Kohlenstoff)-Koordinationspartner der Zentralatome gegeben ist, auch wenn diese C-Atome verschiedenartigen Substituenten angehören.

Die weitaus umfassenderen Informationen enthalten die nicht-entkoppelten Spektren, deren Muster auf Grund der verschiedenen Kopplungen und Kombinationslinien zwar sehr komplex erscheint, in der Regel aber auszuwerten ist: Für das 1-C-Atom tritt ein Dublett auf ($J_{1\text{-C}\dots\text{H}_A}$), dessen Einzelsignale durch Fernkopplung mit den Proto-

nen H_B und H_C eine Feinstruktur aufweisen. Dem 2-C-Atom ist, bedingt durch die benachbarten Protonen, ein überlagertes Dublett von Dubletts ($J_{2\text{-C}\dots\text{H}_B}$ und $J_{2\text{-C}\dots\text{H}_C}$ [14]) zuzuordnen. Durch die zusätzliche Kopplung mit H_A ist jede der Einzellinien nochmals zu einem Dublett aufgespalten. Bei grober Auflösung schmilzt dieses Linienmultiplett zu einem verbreiterten Triplet zusammen.

Für das Beispiel des GaVi_3 wurde das Zuordnungsproblem auch rechnerisch angegangen. Das hier vorliegende 5-Spin-System (1-C, 2-C, H_A , H_B und H_C mit insgesamt 210 möglichen Übergängen) kann auf zwei Teil-4-Spinsysteme (1-C, H_A , H_B , H_C bzw. 2-C, H_A , H_B , H_C mit je 56 Übergängen) reduziert werden, da auf Grund der sehr geringen natürlichen ^{13}C -Anteile die 1-C-2-C Kopplung meßtechnisch nicht erfassbar ist und außer Acht gelassen werden kann. Das berechnete Spektrum enthält auch eine Vielzahl von Frequenzwerten, die den ^{13}C -Satelliten der Signale des Protonenspektrums entsprechen und für die Deutung des ^{13}C -NMR-Spektrums ebenfalls ohne Belang sind. Somit verringert sich die Zahl der für GaVi_3 relevanten, rechnerisch bestimmten ^{13}C -Signale auf 40, von welchen wiederum 24 (z.Tl. beobachtbaren) Kombinationen angehören. Das resultierende, in diesem Sinne vereinfachte Spektrum ist in Abb. 2 wiedergegeben; in Tabelle 4 sind die zugehörigen, beobachteten und berechneten Frequenzwerte angeführt.

Die Meßergebnisse der übrigen Verbindungen sind in Tabelle 5 enthalten.

Die experimentell gefundene Shift-Tendenzen der Kohlenstoffatome 1-C und 2-C stimmen mit den Erwartungen überein: Für die Dimethylmetallvinyle **6a** und **6b**, in denen der Vinylrest zweifellos die Brückenfunktion inne hat, ist die größte Entschirmung beider C-Atome zu beobachten.

Tabelle 5. Werte der chemischen Verschiebungen δ (in ppm) und der Kopplungskonstanten (in Hz) der ^{13}C -NMR-Spektren der Trivinyle **1** + **2** und der Substitutionsprodukte **4a**, **4b**, **6a** und **6b**

M =	$\text{Me}_2\text{M}-\text{CH}=\text{CH}_2$		$\text{M}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$		$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{M}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$	
	Ga	In	Ga	In	Ge	In
$\delta_{1-\text{C}}$	147,2 dm	153,2 dm	144,0 dm	149,0 dm	142,8 d, br	146,0 d, br
$\delta_{2-\text{C}}$	143,8 ddd	142,5 ddd	137,7 ddd	136,2 ddd	134,6 ddd	136,0 ddd
$J_{1-\text{C}, \text{H}_A}$	143,7	142,2	148,3	142,5	147	151
$J_{2-\text{C}, \text{H}_B}$	153,8	152,5	155,8	153,8	155,0	154,5
$J_{2-\text{C}, \text{H}_C}$	159,0	160,5	161,3	163,0	159,3	161,3
$J_{1-\text{C}, \text{H}_B}$	2,8	3,1	2,5	3,5	nicht meßbar	
$J_{1-\text{C}, \text{H}_C}$	5,5	7,5	6,2	13,2	nicht meßbar	
$J_{2-\text{C}, \text{H}_A}$	11,6	13,2	12,3	15,0	12,0	11,1
$\delta_{\text{CH}_3-\text{M}}$	- 3,64 q	- 6,33 q			δ_{CH_3}	85,45 q, br
$\delta_{-\text{C}-}$	122,0	126,3			$\delta_{-\text{C}=\text{C}-}$	122,61 c
					$\delta_{-\text{C}=\text{C}-}$	5,56 q
					J_{CH}	133,0
					J_{CCH}	9,3
					J_{CCH}	3,5
						132,7
						9,8
						3,8

dm = Dublett von Multipletts, ddd = Dublett von Dubletts von Dubletts; q = Quartett und br = breit.

Umgekehrt wird für die Propinyle **4a** und **4b** die größte Abschirmung beider Äthylenkohlenstoffe gefunden, was endständige Vinylreste signalisiert. Die in Abb. 3 veranschaulichte "Mittelstellung" der chemischen Verschiebungen der Trivinyle **1** und **2** steht mit der Existenz geminaler und terminaler $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Liganden in guter Übereinstimmung. Bemerkenswert ist aber, daß die Differenz der chemischen Verschiebungen für 1-C und 2-C nahezu konstant ist. Die Brückenfunktion kann

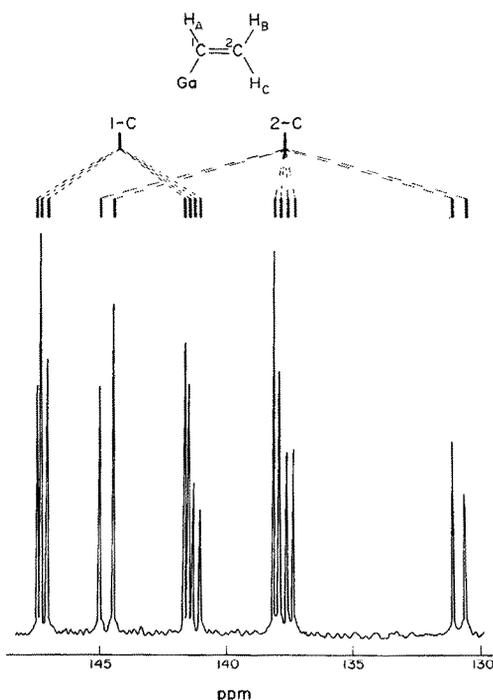


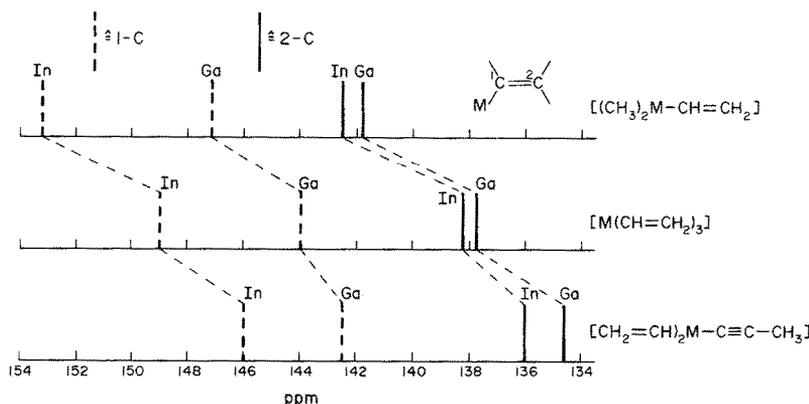
Abb. 2. Vereinfachtes ^{13}C -NMR-Spektrum von GaVi_3 (Die Messung wurde mit einem Gerät der Firma Bruker, Modell HFX bei etwa 30°C und in C_6D_6 als Lösungsmittel durchgeführt.)

somit nicht mit einer stark polarisierenden Wirkung auf das π -System der Vinylgruppierung verbunden sein, was wiederum unsere Folgerungen aus den ^1H -NMR-Spektren untermauert.

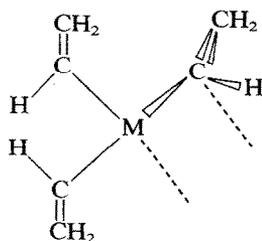
(B) Schwingungsspektren

Die zur weiteren Charakterisierung der Verbindungen aufgenommenen IR- und Ramanspektren konnten im Regelfalle von flüssigen, geschmolzenen oder gelösten Proben angefertigt werden.

In den Aufnahmen der Trivinyle **1** und **2** beobachtet man im Bereich der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen zwischen $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ je zwei Absorptionen mittlerer Stärke, denen nahezu frequenzgleich zwei polarisierte Ramanpendants gegenüberstehen. Eine zunächst denkbare Gleich- und Gegentaktaufspaltung muß auf Grund des Polarisationsverhaltens der Ramanlinien ausgeschlossen werden, außerdem konnten derartige Aufspaltungen auch bei den hochsymmetrischen Tetravinyliden von Elementen der IV. Hauptgruppe nicht beobachtet werden [15]. Die Verdopplung der $\text{C}=\text{C}$ -Vibrationen ist somit auf die Existenz unterschiedlicher Vinylspezies (geminal und terminal) zurückzuführen, wobei die frequenz tiefere Bande um 1560 cm^{-1} dem brückenbildenden Vinylrest der Trivinylasoziate zukommt. Da die entsprechende Mode der endständigen Vinylgruppierungen lediglich 15–20 Wellenzahlen nach höheren Werten hin verschoben ist, kann mit Sicherheit kein π -komplexartiger Bindungstyp mit einer starken Lockerung der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung (Erwartungsbereich für die $\text{C}=\text{C}$ -Valenz etwa $1300\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$) vorliegen. Wir können auch aus dieser Beobachtung auf eine relative schwache Assoziation der Einzelmoleküle schließen, so daß die Diskussion der Schwingungsspektren—etwa wie im Falle der Dimethylmetallpropinyle des Ga und In [3]—in erster, aber hinreichend guter Näherung auf

Abb. 3. Strichdiagramm-Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten.

ein (etwas verzerrtes) Einzelmolekül beschränkt werden kann:



Bemerkenswert ist die Lagekonstanz der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen beider Vinyllygandtypen, womit eindeutig entschieden werden kann, ob es sich um einen Alkenrest geminaler oder terminaler Art handelt. Diese Aussage sei durch folgende Zusammenstellung belegt:

Verbindung	$\nu\text{C}=\text{C}$ (endständig)	$\nu\text{C}=\text{C}$ (Brücke)
$\text{Et}_2\text{AlCH}=\text{CHEt}$ [16]	1585	1557
BVi_3 [17]	1591/1600	—
MVi_4 (M = Si, Ge, Sn, Pb) [15]	1586 ± 6	—
GaVi_3 (InVi_3)	1582(1573)	1564(1559)
Vi_2GaX (X = Cl, OMe, $\text{C}\equiv\text{CMe}$)	1581 ± 3	—
Vi_2InX (X = Cl, $\text{C}\equiv\text{CMe}$)	1573 ± 4	—
$\text{Et}_2\text{AlCH}=\text{CHEt}\cdot\text{OEt}_2$ [16]	1587	—
$\text{Vi}_3\text{Ga}\cdot\text{OMe}_2$ (In)	1587(1575)	—
$\text{ViGa}(\text{O}_2\text{SVi})_2$	1583(Ga-Vi) 1607(S-Vi)	—
$\text{Me}_2\text{GaVi}(\text{Me}_2\text{InVi})$	—	1560(1557)
Mittelwert	1581 ± 7	1559 ± 3

Das Vorliegen zweier verschiedenartiger Alkenylreste gibt sich in den Schwingungsspektren von **1** und **2** durch eine hohe Zahl von Absorptionsbanden und Ramanlinien auch im Bereich der CH- und CH_2 -Deformationen zwischen etwa $800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Wird durch Substitution oder durch Adduktbildung die Zahl der Vinyl-

ligandtypen herabgesetzt, so vereinfacht sich das Spektrum in diesem Bereich erheblich, und es gelingt, zumindest die intensivsten Banden, dem geminalen bzw. terminalen Vinylrest zuzuordnen: Die Dimethylvinyle **6a** und **6b** weisen nur Vinylbrücken auf; die stärksten Banden des fraglichen Bereiches liegen bei etwa $1030\text{--}1050$ und um 970 cm^{-1} und können in Anlehnung an die Zuordnungsvorschläge der Tetravinyle, bzw. des Bortrivinyls [15, 17] den $\text{CH}_2=\text{C}$ -"twist"-bzw. ρCH_2 -Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Die entsprechenden Bewegungen endständiger Vinyllyganden liegen bei etwa $1000\text{--}1020$ bzw. $940\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ und sind häufig aufgespalten. Hinzu kommen für jede Vinylspezies mindestens zwei weitere Banden für CH_2 -"wagging"-Schwingungen, die sich allerdings nicht immer eindeutig geminalen oder terminalen Resten zuschreiben lassen. Die Spektren der Trivinyle zeigen erwartungsgemäß die bandenreiche Kombination von Absorptionen und (in der Regel sehr intensitätsschwachen) Ramanlinien beider Ligandtypen.

Interessant ist noch der Bereich der M-C-Gerüstvalenzen, der mit $520\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ ($440\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ für die Indiumverbindungen) besser mit den MC_x -Valenzfrequenzen der jeweiligen Methyl-derivate korreliert, als mit denjenigen der von der Masse her besser vergleichbaren Ethylhomologen. Hier sind die MC_x -IR- und Ramanbanden allerdings durchweg relativ breit; sie fallen außerdem teilweise mit ebenfalls intensiven, weiteren Deformationen des Vinylrestes zusammen, so daß sie nicht mehr—wie im Falle der Tri- oder Dialkylmetall-derivate—als markantes Detail der Spektren anzusehen sind.

Man findet für die Divinylgalliumverbindungen, mit ausschließlich endständigen Alkenylresten, die symmetrische MC_2 -Valenz bei etwa 545 (490 für die In-Verbindungen) cm^{-1} ; die zugehörige asymmetrische Mode tritt zwischen $565\text{--}575$ (etwa 510) cm^{-1} auf. In den Spektren der Addukte **7a** und **7b** liegen die MC_3 -Vibrationen bei 525 (475) sowie 551 (498) cm^{-1} ; zwei Frequenzpaare, die für

Tabelle 6. Die Schwingungsspektren der Trivinyle **1** und **2**

1 Ga(CH=CH ₂) ₃		2 In(CH=CH ₂) ₃		Zuordnungen
IR(Int)	RE(Int)	IR(Int)	RE(Int)	
3025 sst	3037, 22, dp	3020 st	3024, 20, dp	ν_{as} CH ₂ Oberton
2990 Sch	2956, Sch	2972 Sch		ν CH
2950 st	2960, 100, p	2945 st	2949, 80, p	ν CH ₂
2922 st	2931, 25, p	2914 m	2920, 15, p	ν C=C (e)
1578 m	1582, 52, p	1572 Sch	1572, 20, p	ν C=C (Br) Oberton (δ CH ₂ ?)
1559 s-m	1564, 30, p	1559 m	1559, 26, p	δ_s CH ₂ (e+Br)
1456 s, br		1439 s, br		δ CH (e+Br)
1399 Sch	1399, 78, p	1390 Sch	1387, 51, p	ρ CH ₂ (Br)
1390 st	1393, Sch	1385 st	1363, Sch	ρ CH ₂ (e)
1259 st-m	1268, 69, p	1266 Sch	1256, 58, p	CH ₂ -twist(Br)
1261, Sch	1261, Sch	1244 st-m		CH ₂ -twist (e)
1033 m	1042, 1, dp	1026 st-m		ω CH ₂ (e+Br)
1012 m	1019, Sch, dp	1012 m		$\nu_{as}MC_2$ ($+\nu_{as}MC_2 + \gamma$ CH)
999 m	1002, 7, dp	987 m	987, 8, dp	$\nu_s MC_2$
974 m	992, 5, dp	967 s-m	967, 5, dp	+ γ CH
961 Sch	956, 2, dp	952 Sch	959, 5, dp	δ, γ M-CH=C $\delta M-C_2$
947 st-m		940 st		
	ϵ 22, 1, p			
	876, 1, p			
570s-m				
550 st, br	569, Sch, dp	493 m, br	498, Sch, dp	
	550, 16, p			
	520, 58, p	468 Sch	468, 100, p	
454 st, br	468, 15, dp	440 sst, br	435, Sch, dp	
326 Sch	322, 21, dp	284 Sch	274, Sch, dp	
		274 Sch		
319 m		263 m		
295 Sch	292, 44, p		261, 74, p	
		250 s		
242 ss	243, 33, p	243 s	225, 24, p	

Es bedeutet: st = stark, m = mittel, s = Schwach, br = breit, Sch = Schulter, e = endständig, Br = Brücke, p = polarisiert und dp = depolarisiert. Die Intensitätsangaben der Ramanlinien sind relative, nicht korrigierte Werte.

$\nu_s MC_3$ und $\nu_{as} MC_3$, ohne nennenswerte Abweichungen, auch den Spektren der reinen Trivinyle **1** und **2** zu entnehmen sind.

Schließlich ist in den Spektren der Dimethylmetallvinyle **6a** und **6b**, mit brückenbildenden Vinylresten, bei 507(456) cm⁻¹ ein IR/Ramanpaar zu finden, das wir der M-C-Bewegung der M-C(Vi)···M'-Brücke zuordnen. Eine eindeutig lokalisierbare M'···C(Vi)-Valenz ist aber weder hier, noch im Falle der Trivinyle vorhanden, was wir als weiteres Kriterium für eine lockere Assoziation über Vinylbrücken werten können.

Die IR- und Ramanfrequenzen der Trivinyle

sind in Tabelle 6 mit den Zuordnungsvorschlägen zusammengestellt; Tabelle 7 enthält die wichtigsten Frequenzangaben für die Vinyllderivate **3-8**. Für die Aufnahme der IR-Spektren fand ein Gerät der Firma Perkin-Elmer, Modell 283 Verwendung, wobei zur Präparation der Proben wegen deren Empfindlichkeit besondere Sorgfalt von Nöten war [18]. Für die Registrierung der Ramanspektren setzten wir ein Spektrophotometer Coderg PHO ein, die Anregung erfolgte mit einem Argonlaser (4880 und 5145 Å-Linien).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß nach Aussage unserer verschiedenen Messungen weder

Tabelle 7. Wichtige Frequenzwerte der Organovinyllderivate **3-8**

Verbindung	ρ -, twist - CH ₂	$\nu_{MC_x}(Vi)$	γ CH	Ligandenschwingungen
3a Vi ₂ GaCl	1017, 990, 964, 951	565, 545	493	293, 279 (ν_{as} , ν_s Ga ₂ Cl ₂)
3b Vi ₂ InCl	1008, 988, 950	515, 472	465	200 (ν_{as} In ₂ Cl ₂)
4a Vi ₂ GaCCMe	1012, 995, 949	578, 537	490	2119 (ν C=C), 375 (δ CCC), 341 (ν Ga-C)
4b Vi ₂ InCCMe	1011, 998, 945	510, 473	450	2092 (ν C=C), 386 (δ CCC), 280(ν In-C)
5a Vi ₂ GaOMe	1017, 998, 948	576, 543	477	1009 (ν O-C), 536, 337, 318 (ν_{as} , ν_s Ga ₃ O ₃)
6a Me ₂ GaVi	1041, 975	507	467	574 (ν_{as} GaC ₂), 548 (ν_s GaC ₂)
6b Me ₂ InVi	1052, 971	(456)	456	510 (ν_{as} InC ₂), 487 (ν_s InC ₂)
7a Vi ₃ Ga·OMe ₂	1020, 999, 943	561, 522	485	1057 (ν_{as} COC), 890 (ν_s COC), 452 (ν M=O)
7b Vi ₃ In·OMe ₂	1027, 994, 940	498, 475	460	1071 (ν_{as} COC), 965 (ν_s COC), 433 (ν M=O ?)
8a ViGa(O ₂ SVi) ₂	überdeckt	535	480	1035, 955 (sehr breit, ν_{as} , ν_s SO ₂), 720 (ν S-C)

Bei den Angaben handelt es sich-soweit vorhanden-um die Mittelwerte der IR- und Ramanfrequenzen.

den Trivinylen **1** und **2**, noch irgendeinem der hier besprochenen Derivate ein π -komplexartiger Assoziationstyp zukommt, und daß außerdem eine durch Vinylbrücken bedingte Assoziation von Einzelmolekülen sehr locker ist. Ob die noch ausstehenden Elektronenbeugungsmessungen eine weitere Bestätigung dieser Postulate ergeben werden, ist fraglich, da bei den hierzu erforderlichen Meßbedingungen mit einiger Wahrscheinlichkeit nur monomere Molekel vorliegen dürften.

Anerkennung—Wir danken Herrn Dr. R. Schwarz von der Firma Degussa in Hanau für die neuerliche Bereitstellung von metallischem Gallium und Indium. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- [1] G. D. STUCKY, A. M. MCPHERSON, W. E. RHINE, J. J. EISCH und J. L. CONSIDINE, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1941 (1974).
- [2] A. ALMENNINGEN, L. FERNHOLT und A. HAALAND, *J. Organometal. Chem.* **155**, 245 (1978).
- [3] W. FRIES, W. SCHWARZ, H.-D. HAUSEN und J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.* **159**, 373 (1978).
- [4] M. J. ALBRIGHT, W. M. BUTLER, T. J. ANDERSON, M. D. GLICK und J. P. OLIVER, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3995 (1976).
- [5] B. BARTOCHA und F. G. A. STONE, *Z. Naturforschung* **13b**, 348 (1976).
- [6] J. P. OLIVER und L. G. STEVENS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 953 (1962).
- [7] H. SCHREM und J. WEIDLEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444**, 135 (1978).
- [8] L. G. STEVENS, B. PARK und J. P. OLIVER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 97 (1964).
- [9] J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.* **24**, 63 (1970).
- [10] C. N. BANWELL und N. SHEPPARD, *Mol. Phys.* **3**, 351 (1960).
- [11] S. CASTELLANO und A. A. BOTHNER-BY, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964); D. F. DETAR, *Computer Programs for Chemistry*, Vol. I. Benjamin New York (1968).
- [12] M. KARPLUS, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959).
- [13] H. D. VISSER und J. P. OLIVER, *J. Organometal. Chem.* **40**, 7 (1972).
- [14] G. J. KARABATSOS und C. E. ORZECH, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3574 (1964).
- [15] G. MASETTI und G. ZERBI, *Spectrochim. Acta* **26a**, 1891 (1970); G. DAVIDSON, *Spectrochim. Acta* **27a**, 1161 (1971).
- [16] K. B. STAROWIEYSKI, C. BANDLOW und K. HAAGE, *J. Organometal. Chem.* **117**, 215 (1976).
- [17] A. K. HOLLOWAY, W. READE, K. R. SEDDON und I. A. STEER, *J. Organometal. Chem.* **67**, 1 (1974); J. D. ODOM, L. W. HALL, S. RIETHMILLER und J. R. DURIG, *Inorg. Chem.* **13**, 170 (1974).
- [18] H. SCHREM, Diplomarbeit Universität Stuttgart (1975).