Dibrom(dimethylamino)alan und Diiod(dimethylamino)alan. Darstellung und Kristallstruktur

Dibromo(dimethylamino)alane and Diiodo(dimethylamino)alane.
Preparation and Crystal Structure

AFTABUDDIN AHMED, WOLFGANG SCHWARZ und HEINZ HESS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **33b**, 43–46 [1978]; eingegangen am 21. Oktober 1977)

Dibromo(dimethylamino)alane, Diiodo(dimethylamino)alane, Crystal Structure

The title compounds were prepared by reaction of dimethylaminoalane with mercury-(II) dibromide and diiodide, respectively, and investigated by X-ray diffraction. Both compounds build structures isotype with that of dichloro(dimethylamino)alane. The molecules exist as dimers with a planar four-membered ring of alternating aluminium and nitrogen atoms. These atoms are four-coordinated. The following bond lengths are found: Al–N 1.94 and 1.95 Å, Al–Br 2.26 Å, Al–I 2.49 Å, N–C 1.50 and 1.55 Å.

Dibrom(dimethylamino)alan und Diiod(dimethylamino)alan wurden erstmals von MOEDRITZER¹ durch Aminolyse der Dihalogenalane dargestellt. Sie werden dort als kristalline Äthersolvate oder, wenn ätherfrei, als unlösliche pulverige Substanzen beschrieben. Wir erhielten die reinen Verbindungen als Kristalle durch Umsetzung von Dimethylaminoalan mit Quecksilber(II)-halogenid in Benzol nach der Gleichung

Diese Methode wurde schon von RUFF² bei der Darstellung des Dichlor(dimethylamino)alans angewandt. Zur Sicherstellung der Struktur führten wir eine Röntgenstrukturanalyse durch.

Experimentelles

A) Darstellung

Alle Reaktionen wurden in Standardapparaturen unter sorgfältigem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluß mit absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Der Aluminiumgehalt wurde potentiometrisch nach WATTS³, der Halogengehalt nach Hydrolyse potentiometrisch durch Titration mit 0,1 N Salzsäure bestimmt.

Für die Aufnahme der Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung: MS: Varian MAT 711; IR:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. HESS, Universität Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80.

Perkin-Elmer Modell 457; RE: Coderg PHO, Argonlaser, 5145 Å.

Dibrom(dimethylamino)alan: Zu einer Lösung von 5,65 g (77 mmol) frisch sublimiertem Dimethylaminoalan² in 150 ml Benzol wurden unter Rühren langsam 28 g (77 mmol) Quecksilber(II)-bromid gegeben. Die Reaktion fand unter Erwärmung und Gasentwicklung statt. Nach 20 Stunden war die Reaktion beendet. Die Zugabe von weiteren 0,5 g Quecksilber(II)-bromid bewirkte keine erneute Gasentwicklung. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb das Rohprodukt zurück, das durch Umkristallisation aus heißem Benzol gereinigt wurde, Ausbeute 8,8 g (49% d.Th.). Die Reinigung kann auch durch Sublimation im Vakuum vorgenommen werden.

Farblose, blättchenförmige Kristalle; Schmp.: 142–144 °C, Sblp.: 100 °C/10^{–4} mmHg.

(C₂H₆AlBr₂N)₂ (461,8)

Ber. C 10,40 H 2,60 Al 11,69 Br 69,24 N 6,06,
Gef. C 10,19 H 2,98 Al 11,03 Br 69,13 N 5,93.

MS: *m/e* = 466, 464, 462, 460, 458, 233, 231, 229.

IR (Nujolverreibung): 1305(s), 1272(s), 1232(m), 1175(m), 1152(Sch), 1110(m), 1010(st), 970(Sch), 875(st), 718(m), 552(sst, br), 470(sst, br), 420(Sch), 395(s), 360(Sch), 335(m), 300(Sch), 268(s).

RE (Festkörper): 2998(st), 2973(sst), 2945(st), 2932(m), 2860(m), 2815(st), 1485(m), 1445(m), 1415(s), 1108(ss), 1010(m), 910(m), 560(s), 514(s), 460(sst), 298(sst), 222(m), 200(s), 145(st).

(sst: sehr stark, st: stark, m: mittel, s: schwach, ss: sehr schwach, br: breit, Sch: Schulter.)

Diiod(dimethylamino)alan: 4,6 g (63 mmol) Dimethylaminoalan wurden mit 28,8 g (63 mmol)

Quecksilber(II)-iodid in analoger Weise umgesetzt, extrahiert und vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung des Rohproduktes war schwierig und ließ sich nur unter beträchtlichem Substanzverlust durchführen. Nach Lösung des Rohproduktes in einem Hexan-Benzol-Gemisch (1:1) und Stehenlassen bei -10°C konnten 4,3 g farblose Kristalle (20,9% d.Th.) gewonnen werden. Beim Versuch, das Produkt im Vakuum zu sublimieren, fand Zersetzung statt.

Farblose, blättchenförmige Kristalle, die sich bald braun färben. Schmp. konnte nicht ermittelt werden; Zersetzungspunkt $\sim 100^{\circ}\text{C}$.

$[\text{C}_2\text{H}_6\text{AlI}_2\text{N}]_2$ (649,8)

Ber. C 7,39 H 1,85 Al 8,33 I 78,18 N 4,31,
Gef. C 7,28 H 2,25 Al 7,59 I 77,32 N 4,17.

MS: Wegen der Zersetzlichkeit der Substanz konnte kein brauchbares Massenspektrum erhalten werden.

IR: 1435 (m), 1410 (s), 1275 (m), 1232 (m), 1105 (st), 1005 (m, br), 905 (Sch), 880 (st), 790 (s, br), 555 (sst), 522 (m), 445 (st), 365 (m), 370 (st), 306 (m), 290 (s), 280 (s).

RE: 2988 (m), 2962 (sst), 2935 (m), 2922 (st), 2855 (m), 2805 (st), 1442 (m), 1235 (s), 1005 (s), 905 (s), 547 (s), 505 (s), 444 (sst), 395 (m), 298 (sst), 251 (ss), 232 (s), 111 (st).

B) Strukturanalyse

Geeignete Kristalle des Dibrom(dimethylamino)alans wurden durch Sublimation bei 130°C in einer bei 10^{-4} mm Hg abgeschmolzenen Glasampulle erhalten. Beim Diiod(dimethylamino)alan ließen sich Kristalle guter Qualität durch Umkristallisation der Rohsubstanz aus einem Benzol-Hexan-Gemisch (1:1) unter Abkühlung auf 0°C erhalten. Wegen ihrer Empfindlichkeit wurden die Kristalle unter absolutiertem Nujol verlesen und in Glaskapillaren

eingeschmolzen. Vorläufige Gitterparameter beider Verbindungen wurden aus Schwenk-, WEISSENBERG- und Präzessionsaufnahmen erhalten. Die weiteren Messungen wurden auf Vierkreisdiffraktometern vorgenommen. Einzelheiten darüber, wie auch über die nachfolgenden Strukturbestimmungen sind in Tab. I wiedergegeben. Die gemessenen Intensitäten wurden in der üblichen Weise in $|F_0|$ -Werte umgerechnet und gewichtet. Als Grundlage für die Berechnung der Gewichte diente der statistische Fehler der Messung.

PATTERSON-Synthesen bestätigten die aufgrund der ähnlichen Gitterkonstanten und der gleichen systematischen Auslöschungen vermutete Isotypie beider Verbindungen mit dem Dichlor(dimethylamino)alan und lieferten die Startkoordinaten für die Aluminium- und Halogen-Atome. Die Lagen der Stickstoff- und Kohlenstoff-Atome konnten aus Differenz-FOURIER-Synthesen entnommen werden. Die Wasserstoff-Atome blieben unberücksichtigt. Die Minimalisierung des Fehlers erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabn. II bis V und Abb. 1 zusammengefaßt.

Eine Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren kann von den Autoren (W. S. oder H. H.) angefordert werden.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Kristall- und Molekülstruktur der beiden untersuchten Verbindungen ist derjenigen des Dichlor(dimethylamino)alans völlig analog. In allen Fällen liegen ebene Vierringe aus alternierenden Al- und N-Atomen vor; die Molekülsymmetrie ist näherungsweise $m\bar{m}m$, wobei eine Spiegelebene mit

Tab. I. Angaben zur Kristallmessung und Strukturbestimmung.

	$[\text{Br}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$	$[\text{I}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$
Diffraktometer	Syntex P 2 ₁	Syntex P I
Strahlung	MoK α , Graphitmonochr.	MoK α , Graphitmonochr.
Anzahl der Reflexe zur Gitterkonstantenbestimmung	25	15
Messung der Intensitäten		
Meßbereich $2\theta_{\text{max}}$ [°]	55	55
Abtastung	0–20	ω
Anzahl der gemessenen unabhängigen Reflexe	850	965
davon unbeobachtet	308	177
empirische Absorptionskorrektur	ja	ja
Strukturbestimmung		
abschließender R-Faktor $R = \Sigma F_0 - F_c / \Sigma F_0 $	0,061	0,069
verwendete Rechenprogramme	Syntex XTL	X-ray 72 ⁴
verwendeter Rechner	NOVA 1200	CDC 6600
Atomformfaktoren nach	CROMER and WABER ⁵	CROMER and MANN ⁶

Tab. II. Kristalldaten.

Formel	$[\text{Br}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$	$[\text{I}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$
Kristallklasse	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$	$C2/m$
a [Å]	12,254(3)*	12,915(6)
b [Å]	8,682(3)	8,821(5)
c [Å]	7,462(2)	8,020(3)
β [°]	119,83(3)	120,29(3)
Volumen Å ³	688,7	788,9
Z	2	2
ρ_{pyk} [g/cm ³]	2,27	2,28
ρ_x [g/cm ³]	2,227	2,735
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [cm ⁻¹]	124,6	85,1

* In dieser und den folgenden Tabellen, sowie im Text, geben Zahlen in Klammern die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimale an.

Tab. III. Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^4$).

Atom	x/a	y/b	z/c	U
$[\text{Br}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$				
Br 1	1696(2)	0	-2196(3)	222(23)
Br 2	2955(2)	0	3299(3)	548(13)
Al	1206(4)	0	356(7)	625(14)
N	0	1597(14)	0	328(65)
C	403(10)	2587(14)	1877(17)	539(70)
$[\text{I}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$				
I 1	1724(2)	0	-2180(2)	239(23)
I 2	3002(2)	0	3651(2)	549(11)
Al	1177(5)	0	406(8)	631(13)
N	0	1545(18)	0	274(64)
C	371(17)	2547(21)	1801(31)	537(89)

Tab. IV. Bindungswinkel (in °).

	X = Br	X = I
X 1-Al-X 2	111,2(2)	110,7(3)
X 1-Al-N	112,7(3)	112,6(3)
X 2-Al-N	114,0(3)	115,2(3)
N-Al-N	90,9(3)	89,1(6)
Al-N-Al	89,1(3)	90,9(7)
C-N-C	110,2(8)	110,4(15)
Al-N-C	113,9(6)	113,3(7)

der kristallographischen Spiegelebene zusammenfällt. Die Länge der Al-N-Bindung (1,946 bzw. 1,943 Å) liegt zwischen den entsprechenden Werten des Dichlor(dimethylamino)alans (1,910(4) Å)⁷ und des Trimethylaminodimethylalans (1,960(4) Å)^{8,9} und ordnet sich damit zwanglos in die Reihe der bekannten Al-N-Bindungslängen und deren Abhängigkeit von der Elektronegativität der weiteren Bindungspartner ein¹⁰. Über die Längen der Al-Br-

Abb. 1. Molekülstruktur und Bindungslängen von $[\text{Br}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $[\text{I}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP¹⁴ verwendet.

und Al-I-Bindung sind nur wenige Literaturwerte verfügbar: Al-Br in $[\text{Br}_2\text{AlOSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ 2,242(3) Å¹¹ und in $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Al}_3\text{Br}_5\text{O}_6\text{Si}_4$ 2,232(3) Å¹²; Al-I in $\text{I}(\text{CH}_3)_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$ 2,58(3) Å¹³. Während bei der Al-Br-Bindungslänge die Übereinstimmung befriedigend ist, liegt bei der Al-I-Bindung eine beträchtliche Diskrepanz vor. Aus den Paulingschen Bindungsradien für Al, Br und I ergibt sich unter Anwendung der Schomaker-Stevenson-Korrektur für Al-Br 2,28 und für Al-I 2,51 Å. Da auch bei der Al-Br-Bindung die tatsächlichen Werte noch etwas darunter liegen, ist der hier gefundene Al-I-Abstand eher als typisch anzusehen als der deutlich größere im $\text{I}(\text{CH}_3)_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$.

Herrn Prof. Dr. H.-G. VON SCHNERING und Herrn Dr. K. PETERS, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, danken wir für die Messung

Tab. V. Temperaturparameter ($\times 10^4$). Der anisotrope Temperaturfaktor ist in der Form $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} \dots + 2U_{12}hka^*b^* \dots))$ wiedergegeben.

Atom	$U_{11} (\sigma)$	$U_{22} (\sigma)$	$U_{33} (\sigma)$	$U_{12} (\sigma)$	$U_{13} (\sigma)$	$U_{23} (\sigma)$
[Br₂AlN(CH₃)₂]₂						
Al	250(25)	273(31)	349(26)	0	163(21)	0
Br 1	569(12)	861(16)	579(12)	0	426(09)	0
Br 2	514(11)	736(15)	445(11)	0	— 3(09)	0
N	302(66)	258(84)	606(82)	0	292(62)	0
C	652(80)	388(83)	943(87)	—233(70)	525(74)	—519(79)
[I₂AlN(CH₃)₂]₂						
Al	264(25)	294(28)	326(27)	0	163(22)	0
I 1	595(10)	831(13)	557(10)	0	452(09)	0
I 2	674(11)	707(13)	385(08)	0	10(08)	0
N	359(78)	245(77)	453(87)	0	203(70)	0
C	676(107)	468(105)	1079(160)	—226(92)	565(115)	—433(112)

auf dem Syntex P1. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit durch Bereitstel-

lung von Sachmitteln, der Deutsche Akademische Austauschdienst durch Vergabe eines Stipendiums für A. A.

¹ K. MOEDRITZER, Dissertation Universität München 1955.

² J. K. RUFF, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1798 [1961].

³ H. L. WATTS, Liebigs Ann. Chem. **30**, 967 [1958].

⁴ The X-ray system – version of 1976. J. M. STEWART (editor), Technical report TR = 446 of the computer science center, University of Maryland, College Park, Maryland.

⁵ D. T. CROMER und J. T. WABER, in: International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV., S. 771ff., The Kynoch Press, Birmingham 1974.

⁶ D. T. CROMER und J. B. MANN, Acta Crystallogr. A **24**, 321 [1968].

⁷ A. AHMED, W. SCHWARZ und H. HESS, Acta Crystallogr. B **33**, 3574 [1977].

⁸ H. HESS, A. HINDERER und S. STEINHAUSER, Z. Anorg. Allg. Chem. **377**, 1 [1970].

⁹ G. M. McLAUGHLIN, G. A. SIM und J. D. SMITH, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2197.

¹⁰ A. HAALAND, Fortschr. Chem. Forsch. **53**, 1 [1975].

¹¹ M. BONAMICO und G. DESSY, J. Chem. Soc. A **1967**, 1786.

¹² M. BONAMICO und G. DESSY, J. Chem. Soc. A **1968**, 291.

¹³ J. L. ATWOOD und P. A. MILTON, J. Organomet. Chem. **52**, 275 [1973].

¹⁴ C. K. JOHNSON, Ortep. Report ORNL – 3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A. [1965].