

Heinrich Nöth und Peter Konrad

## Eine neue Aluminium-Stickstoff-Verbindung mit Käfigstruktur

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 10. Mai 1968)

Erhitzen von Bis(dimethylamino)-aluminiumchlorid (**1**) führt unter partieller Entmethylierung und Entaminierung zu einer sublimierbaren Verbindung  $\text{Al}_4\text{Cl}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{NCH}_3)_2$  (**2**). Bessere Ausbeuten an dieser neuen Verbindung, der eine Käfigstruktur zugrunde liegt, werden aus **1** in Gegenwart von  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  oder  $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$  erhalten.

Im Gegensatz zu den Aminoboranen sind von den element-homologen Aminoalanen bisher noch keine monomeren Verbindungen bekannt. Dies steht im Einklang mit der Doppelbindungsregel. Die in der Literatur beschriebenen Aminoalane sind dimer, trimer oder polymer<sup>1-6</sup>. In ihnen übernehmen Aminogruppen Brückendonorfunktionen. Der Polymerisationsgrad nimmt anscheinend in der Reihe  $\text{R}_2\text{N}$ ,  $\text{RHN}$ ,  $\text{H}_2\text{N}$ , d. h. mit sinkendem Raumbedarf der Aminogruppe, zu; jedoch fehlen in dieser Hinsicht verlässliche Daten.

Beim Aufbau von Verbindungen mit Bor-Bor-Bindungen hat sich als stabilisierendes Element die Aminogruppe bewährt<sup>7</sup>. Eine analoge Stabilisierung von kovalenten Al—Al-Bindungen konnte nicht ohne weiteres erwartet werden, zumal es bei der Polymerisation z. B. eines  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{Al}-\text{Al}(\text{NR}_2)_2$  zu einer ungünstigen Ladungsverteilung durch die koordinativen Al—N-Bindungen kommen müßte. Die Zersetzung von Tetrakis(dialkylamino)-dialan(4) könnte zu Al und  $[\text{Al}(\text{NR}_2)_3]_2$  führen, ebenso wie ein Tetramethyldialan(4) in Al und Trimethylaluminium zerfällt<sup>8</sup>. Hingegen sollte eine Al—B-Bindung wegen günstigerer Polarität und Bindungsenergie stabiler als eine Al—Al-Bindung sein. Dies führte uns zur Untersuchung der Einwirkung von Tetrakis(dimethylamino)-diboran(4) auf Bis(dimethylamino)-aluminiumchlorid, über die hier u. a. berichtet wird.

### Synthese von $\text{Al}_4\text{Cl}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{NCH}_3)_2$

Die Gleichungen (1) und (2) demonstrieren die für möglich gehaltenen Wege zum Aufbau einer Al—Al- bzw. Al—B-Bindung. Sie basieren auf einer möglichen Gleichgewichtsverschiebung durch Entfernung des flüchtigen Bis(dimethylamino)-bor-

<sup>1</sup>) N. Davidson und H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **64**, 316 (1942).

<sup>2</sup>) J. Ruff und M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2141 (1960); **83**, 535 (1961).

<sup>3</sup>) J. Ruff, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1798 (1961).

<sup>4</sup>) A. W. Laubengayer, J. D. Smith und G. G. Ehrlich, J. Amer. chem. Soc. **83**, 542 (1961).

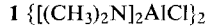
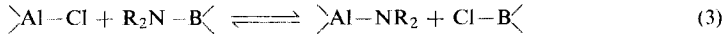
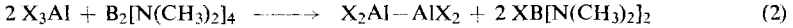
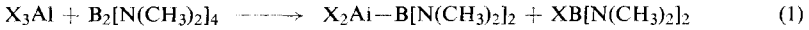
<sup>5</sup>) A. W. Laubengayer, Chem. Soc. [London], Special Publ. No. **15**, 85 (1961).

<sup>6</sup>) R. Ehrlich, A. R. Young II, B. M. Lichstein und D. D. Perry, Inorg. Chem. **3**, 628 (1964).

<sup>7</sup>) R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson und H. Steinberg, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6242 (1960); H. Nöth und W. Meister, Chem. Ber. **94**, 509 (1961).

<sup>8</sup>) Versuche von E. Wiberg und Mitarbb., zit. von G. Bähr, Naturforsch. Med. Dtschl. **24**, 162 (1948).

chlorids und der Beobachtung, daß ein Austausch der Substituenten im Sinne von (3) nur unter drastischen Bedingungen erfolgt<sup>9)</sup>. Um die Möglichkeit (3) weiter auszuschalten, bedienen wir uns des dimeren Bis(dimethylamino)-aluminiumchlorids (**1**)



als AlX<sub>3</sub>-Komponente. Es zeigte sich allerdings, daß bei Temperaturen bis zu 250°<sup>10)</sup> keine Umsetzung nach (1) erfolgt. B<sub>2</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> ließ sich nahezu vollständig zurückgewinnen, während nur mehr 16.5% des eingesetzten **1** sublimierten. Als weiteres Reaktionsprodukt fiel eine relativ hydrolysestabile Verbindung der Zusammensetzung C<sub>5</sub>H<sub>15</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (A) in 43proz. Ausbeute an. Anzeichen für die Bildung von Produkten mit Al-Al- oder Al-B-Bindungen fanden sich nicht.

Die neue Verbindung A, der wir die Formel Al<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> zuschreiben, bildete sich auch beim Erhitzen von **1** in B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, infolge der geringeren Reaktions-temperatur allerdings in kleiner Ausbeute. Die Folgerung, daß A durch Thermolyse von **1** auch in Abwesenheit eines Aminoborans entstehen müsse, ließ sich experimentell bestätigen.

### Struktur

Das Protonenresonanzspektrum der Verbindung A zeigt zwei scharfe Singulets im Flächen-Verhältnis 4 : 1 bei -259 und -291 Hz (gegen Tetramethylsilan als inneren Standard in CCl<sub>4</sub>-Lösung), entsprechend dem Verhältnis der Dimethylamino- zu den Methylaminogruppen. Ihr IR-Spektrum ist relativ einfach<sup>11)</sup>. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol-Lösungen lieferten Werte von 445 bis 526, osmometrische Bestimmungen in CCl<sub>4</sub> solche um 504. Sie legen nahe, daß die Summenformel von A Al<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (484.2) sein sollte.

Das Massenspektrum der Verbindung bestätigt mit einem Signal bei *m/e* 484 dieses Molekulargewicht. Das Spektrum bricht bei der Masse 488 ab, wie es für das Molekülion bei natürlicher Isotopenzusammensetzung zu erwarten ist.

In der Tabelle sind die beobachteten Massen, die gefundenen und die berechneten Intensitätsverhältnisse der Signale sowie die Zuordnung zum entsprechenden Molekülfragment aufgeführt. Danach erfolgt die Fragmentierung von A bevorzugt durch Abspaltung von Dimethylaminogruppen und unterscheidet sich dadurch vollständig von **1**<sup>12)</sup>.

Die unterhalb von 60 Masseneinheiten aufgefundenen Signale sind nicht mehr eindeutig zuzuordnen. Bruchstücke unter 5% Häufigkeit finden sich bei *m/e* 220-242, 140-160 und 100-120, entsprechend ~1/2, 1/3 und 1/4 des Molgewichts. Da jedoch die geforderte Isotopenverteilung nur mehr mäßig genau beobachtbar und anschei-

<sup>9)</sup> I. Geisler, Diplomarb., Univ. Marburg 1968.

<sup>10)</sup> B<sub>2</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> ist bei 250° stabil: L. L. Pettersen und R. J. Brotherton, Inorg. Chem. **2**, 423 (1963).

<sup>11)</sup> Über die Zuordnung der Banden wird an anderer Stelle berichtet.

<sup>12)</sup> P. Konrad, Dissertat., Univ. Marburg 1968.

Massenspektrum von  $\text{Al}_4\text{Cl}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{NCH}_3)_2$  (es sind nur Massen mit  $>5\%$  Häufigkeit, bezogen auf  $m/e$  440 = 100%, angegeben)

$m/e^a)$	Häufigkeit in %, bezogen auf $m/e$ 440 = 100 %	Isotopen- verhältnis		Ionenart
		gef.	ber. <sup>b)</sup>	
488		0.13	0.15	} $\text{Cl}_4\text{Al}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{NCH}_3)_2$
486		0.62	0.66	
484	6	1.34	1.33	
482		1.0	1.00	
444		0.13	0.15	} $\text{Cl}_4\text{Al}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3(\text{NCH}_3)_2^c)$
442		0.63	0.66	
440	100	1.33	1.33	
438		1.0	1.00	
443				
441	13			
439				
426		0.68	0.66	} ?
424	6.8	1.35	1.33	
422		1.0	1.00	
401				
399		0.55	0.66	} $\text{Cl}_4\text{Al}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NCH}_3)_2\text{H}$
397	14	1.2	1.33	
395		1.0	1.00	
356		0.62	0.66	} $\text{Cl}_4\text{Al}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_1(\text{NCH}_3)_2\text{H}_2$
354	5	1.15	1.33	
352		1.0	1.00	
256		1.0	1.0	} $\text{Cl}_2\text{Al}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NCH}_3)_1(\text{CH}_3)_2$
254	6	1.6	1.5	
149		1	1	
147	6.5	2.5	3	} $\text{Cl}_1\text{Al}_2(\text{NCH}_3)_2$ ?
58	30			$\text{H}_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ?
45	55			$\text{HN}(\text{CH}_3)_2$
44	100			$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
43	8			$\text{H}_2\text{C}=\text{NCH}_3$ ?
42	12			$\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{CH}_2$ ?
31	13			
30	24			
28	31			

a) Die Signale sind zu Isotopengruppen zusammengefaßt.

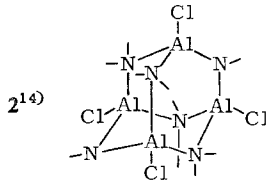
b) Bei einem Isotopenverhältnis von  $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl} = 75:25\%$  errechnen sich folgende Häufigkeitsverhältnisse für Ionen mit 1–5 Cl-Atomen pro Molekül: 1 Cl: 3:1, 2 Cl: 9:6:1, 3 Cl: 27:27:9:1, 4 Cl: 81:108:54:12:1, 5 Cl: 243:405:270:90:15:1.

c) Für die Massenzahlen 443, 441, 439 errechnet sich für die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -Isotopensignale eine relative Häufigkeit von 11%.

wend nicht mehr voll erfüllt ist, ist anzunehmen, daß diese Signale noch von anderen Bruchstücken herrühren, weshalb wir von einer definitiven Zuordnung absehen müssen. Eine bei  $m/e$  311 liegende Signalgruppe ( $\sim 2.5\%$  Häufigkeit) entspricht bezüglich der Cl-Isotopenverteilung dem Bruchstück  $\text{Al}_4\text{Cl}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{H}_3$ , während das zwischen  $m/e$  219–221 im Verhältnis 1.0:1.75:0.7 und der Häufigkeit  $\sim 1.5\%$  vorliegende Fragment dem doppelt positiv geladenen  $\text{Al}_4\text{Cl}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3(\text{NCH}_3)_2$  zukommt.

Mit dem Strukturvorschlag 2 einer urotropinähnlichen Anordnung der Gerüst-atome in A kann man zwanglos obige Daten sowie die beträchtliche hydrolytische Stabilität von A erklären. Danach liegen die Al-Atome entweder an der Spitze eines

Tetraeders oder Bisphenoids, und an jedes Al-Atom ist ein Cl-Atom gebunden. Jeweils zwei Cl-Al-Gruppen sind über eine Methyliminogruppe miteinander verknüpft<sup>13)</sup>, während die Dimethylaminogruppen die beiden Al-NCH<sub>3</sub>-Al-Hälften des Mole-

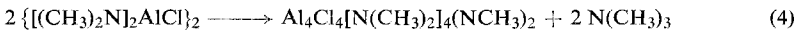


küls verbinden entsprechend einer D<sub>2d</sub>-Symmetrie. Die elektronegativen Cl-Atome sorgen für eine Verminderung der durch die koordinativen Al-N-Bindungen bewirkten formalen negativen Überschlußladungen an den Al-Atomen.

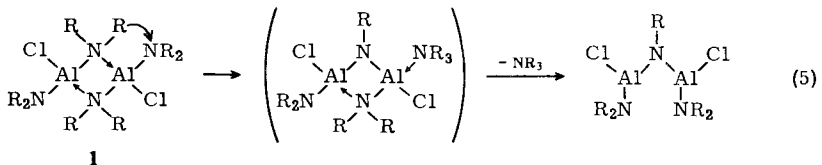
## Diskussion

Die Verbindung Al<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist in der Al-N-Chemie der zweite Vertreter mit einer Käfigstruktur. Der erste Vertreter, ein kubananalog gebautes [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Al-NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub>, entsteht bei der Pyrolyse von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al · H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>15)</sup>. Beide sind sicher Beispiele für zahlreiche weitere, da die für tetrakoordinierte Al- und N-Atome zu erwartenden Bindungswinkel der Bildung gleicher und ähnlicher polyedrischer Amino- und Iminoalane förderlich sind.

Die hier beschriebene Synthese von **2** durch Entmethylierung und Entaminierung eines Aminoalans ist ein Novum in der Al-N-Chemie und sicher nicht allgemeiner Anwendung fähig. Wir nehmen an, daß die Bildung der Käfigverbindung **2** durch Gleichung (4) repräsentiert wird, wonach die Entaminierung von **1** über die Methylierung



einer Dimethylaminogruppe des Aminoalans abläuft. Die Erhöhung der **2**-Ausbeuten bei der Pyrolyse von **1** in Gegenwart von B<sub>2</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> dürfte als Basenkatalyse zu verstehen sein, welche die kationische Ablösung einer Methylgruppe von der brückenständigen Dimethylammoniumgruppierung im dimeren Bis(dimethylamino)-aluminiumchlorid und deren Übertragung auf eine freie Dimethylaminogruppe des Aminoalans im Sinne von (5) fördert.



**1**

<sup>13)</sup> Zur Interpretation des Protonenresonanzspektrums muß man für die N-Atome der CH<sub>3</sub>-Gruppierung sp<sup>2</sup>-Hybridisierung annehmen oder einen sehr raschen Wechsel der Konformation an diesen Gruppen bei sp<sup>3</sup>-hybridisierten N-Atomen.

<sup>14)</sup> Die CH<sub>3</sub>-Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen und nur durch Striche angedeutet.

<sup>15)</sup> J. I. Jones und W. S. McDonald, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 366; T. R. R. McDonald und W. S. McDonald, ebenda **1963**, 382.

Darüber hinaus ist die mit der Diboran(4)-Verbindung im Vergleich zu dem tiefer siedenden  $B[N(CH_3)_2]_3$  erzielbare höhere Reaktionstemperatur für die besseren Ausbeuten verantwortlich.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. *H. Zahorsky* schulden wir Dank für die Aufnahme der Massenspektren, Frau *H. Schell* für IR-spektroskopische Arbeiten.

## Beschreibung der Versuche

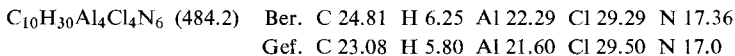
Die Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Massenspektrometer MAT CH 4, der IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Gerät 225. Mol.-Gewichte bestimmte man kryoskop. in Benzol oder osmometr. in  $CCl_4$ .  $B_2[N(CH_3)_2]_4$ <sup>6)</sup> und  $[(CH_3)_2N]_2AlCl$  (**1**)<sup>3)</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt.

### *Bis(methylimino)-tetrakis(dimethylamino)-tetraaluminium-tetrachlorid* (**2**)

a) 10 g  $[(CH_3)_2N]_2AlCl$  (**1**) (66.4 mMol) werden mit 5 ccm  $B_2[N(CH_3)_2]_4$  (21.5 mMol, 4.25 g) unter Stickstoff 10 Stdn. bei 240–250° gehalten. Aus dem braunen Gemisch scheiden sich Kristalle aus. In der Wärme (~80–100°) dekantiert man ab. Die Destillation der Flüssigkeit liefert 3.7 g (87%)  $B_2[N(CH_3)_2]_4$  vom Sdp.<sub>2</sub> 56° zurück.

Der geringe Rückstand wird mit den in wenig Schlamm befindlichen Kristallen vereint. Bei dessen Sublimation erhält man nach Abziehen von wenig  $B_2[N(CH_3)_2]_4$  i. Hochvak. bis 140° 1.65 g (16.5%)  $[(CH_3)_2N]_2AlCl$  (ber. 23.54% Cl, gef. 25.4%), das mit etwas  $(CH_3)_2NAlCl_2$  verunreinigt ist. Der Rückstand wird aus Benzol/Petroläther solange umkristallisiert, bis sich das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht mehr verändert. Ausb. 4.3 g (43%) **2** (= Verbindung A).

Die Verbindung löst sich in Benzol,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  und Äther. In Petroläther ist sie unlöslich. In verdünnten wäßrigen Säuren löst sie sich langsam. Bei 220° sublimieren die Kristalle unzersetzt i. Hochvak. Erhitzen auf 340° führt zur Gelbfärbung ohne Schmelzen.



b) 6.0 g  $[(CH_3)_2N]_2AlCl$  (**1**) werden mit 5 ccm  $B[N(CH_3)_2]_3$  unter  $N_2$  bei 180–190° Ölbadtemp. 10 Stdn. erhitzt (Sdp.  $B[N(CH_3)_2]_3$  148°). Die Destillation liefert dann 3.9 g (94%)  $B[N(CH_3)_2]_3$  zurück; durch Sublimation i. Hochvak. bis 100° Badtemp. erhält man 5.1 g (85%) **1** zurück (gef. Cl 23.1). Aus dem Rückstand extrahiert Benzol 210 mg (5%) **2** (gef. Cl 29.9).

c) 9.3 g  $[(CH_3)_2N]_2AlCl$  (**1**) (61.5 mMol) erhitzt man 12 Stdn. auf 230–250°. Aus der leicht gelbgefärbten Schmelze sublimieren i. Hochvak. 8.1 g (87%) des Monochlorids ab. Die Benzolextraktion des Rückstandes ergibt 650 mg (9%) **2** (gef. Cl 30.0, N 16.95).

IR (KBr): 2995 (sh<sup>16)</sup>, 2900 (sst), 2850 (sst), 2782 (m), 1470 (m), 1452 (st), 1425 (m), 1402 (s), 1385 (m), 1378 (sh), 1209 (s), 1163 (m), 1092 (m), 1087 (m), 1048 (st), 1010 (st), 1001 (st), 872 (st), 810 (sst), 614 (st), 588 (sst), 531 (s), 462 (m), 437 (m), 400/cm (st).

<sup>16)</sup> sh = Schulter, sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach.