

DARSTELLUNG UND SCHWINGUNGSSPEKTREN DER TRIMETHYL-ALUMINIUM-PSEUDOHALOGENO-KOMPLEXE $[(\text{Me}_3\text{Al})_2\text{SCN}]^-$, $[\text{Me}_3\text{AlSCN}]^-$, $[(\text{Me}_3\text{Al})_2\text{SeCN}]^-$ UND $[(\text{Me}_3\text{Al})_2\text{CN}]^-$

F. WELLER UND K. DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 16. August 1971)

SUMMARY

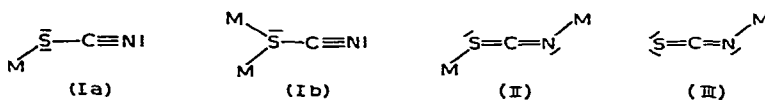
By reaction of trimethylaluminium with NMe_4X ($\text{X} = \text{SCN}, \text{SeCN}, \text{CN}$) the complexes listed in the title can be prepared. According to the vibrational spectra (IR and Raman) the AlMe_3 molecules are coordinated to S and Se atoms, respectively, whereas in the case of cyanide ion both C and N atoms are coordinated symmetrically to AlMe_3 .

ZUSAMMENFASSUNG

Trimethylaluminium reagiert mit den Tetramethylammonium-pseudohalogeniden NMe_4X ($\text{X} = \text{SCN}, \text{SeCN}, \text{CN}$) unter Bildung der im Titel genannten Komplexe. Nach den Befunden der Schwingungsspektren (IR und Raman) liegen bei den Chalkogenocyanaten S- bzw. Se-gebundene AlMe_3 -Gruppen vor, während das Cyanid-Ion symmetrisch über C und N koordiniert.

I. EINLEITUNG

Die ungewöhnliche Vielfalt der Komplexchemie von Thiocyanat- und Selenocyanat-Ion hat seine Ursache in den verschiedenen Möglichkeiten, mit denen diese Ionen als Liganden aufzutreten vermögen¹⁻³, (I)-(III):



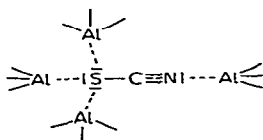
Im Rahmen einer systematischen Studie über das koordinationschemische Verhalten von Pseudohalogenid-Ionen gegenüber verschiedenen Metallalkylen⁴⁻⁶ interessiert uns u.a. die Frage, welche der genannten Möglichkeiten von den Trialkyl-Verbindungen der Elemente Al, Ga, In und Tl bevorzugt werden, und ob gegebenenfalls ein Wechsel in der Wahl des Donatoratoms zu beobachten ist. In der vorliegenden Arbeit berichten wir zunächst über die Befunde der Reaktion von Trimethylalumi-

nium mit NMe_4SCN und NMe_4SeCN . Ergänzt wird dieser Bericht durch die Untersuchung des Koordinationsverhaltens von NMe_4CN gegenüber Trimethylaluminium.

II. REAKTION VON AlMe_3 MIT NMe_4SCN UND NMe_4SeCN

(a). $\text{NMe}_4[(\text{AlMe}_3)_2\text{SCN}]$ und $\text{NMe}_4[(\text{AlMe}_3)_2\text{SeCN}]$

Löst man NMe_4SCN bzw. NMe_4SeCN in Trimethylaluminium auf, so bilden sich jeweils zwei flüssige Phasen, von denen diejenige mit dem grösseren spezifischen Gewicht das Salz quantitativ enthält. In ihr liegen Pseudohalogenid und AlMe_3 im Verhältnis 1/3.6 vor, was auf eine weitgehende Beanspruchung aller freien Elektronenpaare am Anion im Sinne einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zu erklären ist:



Beim Evakuieren dieser Phasen zeigt sich jedoch, dass der Dampfdruck des Trimethylaluminiums erst in der Nähe des Verhältnisses 1/2 wesentlich abnimmt. Ist dieses Verhältnis erreicht, ändert sich der Gehalt der Flüssigkeit an AlMe_3 nur noch sehr langsam. Im Verlauf von mehreren Stunden kann nur noch eine Abnahme des Gehalts von 1/2.01 bis auf 1/1.88 festgestellt werden. Dies bedeutet, dass die Verbindungen der analytischen Zusammensetzung $\text{NMe}_4[(\text{AlMe}_3)_2\text{XCN}]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) schon bei Raumtemperatur geringfügig dissoziiert sind nach:



Dementsprechend zeigen die Schwingungsspektren der Verbindungen stets einen geringen Anteil des 1/1-Komplexes an, der nach dem Gleichgewicht (1) von der Gesamtzusammensetzung abhängt und bei Anwesenheit überschüssigen Trimethylaluminiums oberhalb des Verhältnisses 1/2.3 bis 1/2.4 verschwindet. Während im IR-Spektrum der flüssigen Verbindung (s.u.) die charakteristische $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung des $\text{NMe}_4[\text{AlMe}_3\text{SCN}]$ bei 2087 cm^{-1} nur schwach bzw. als Schulter auftritt, findet man in nitrobenzolischer Lösung eine Intensitätsumkehr bei nur geringfügiger Lageverschiebung. Dies deutet auf eine verstärkte Dissoziation in Lösung hin, was durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt wird:

	Ionenpaar (ber.)	Molekulargewicht gef. in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
$\text{NMe}_4[(\text{AlMe}_3)_2\text{SCN}]$	276	102
$\text{NMe}_4[(\text{AlMe}_3)_2\text{SeCN}]$	323	125

Diese Befunde lassen sich somit nur erklären, wenn man ausser der Dissoziation in NMe_4^+ und $[(\text{AlMe}_3)_2\text{X}]^-$ noch eine zusätzliche Dissoziation des komplexen Anions im Sinne von Gl. (1) annimmt. Die Lösungen der Verbindungen in Nitrobenzol zeigen denn auch eine charakteristische Rotfärbung, die möglicherweise von einem noch unbekanntem Charge-Transfer-Komplex des abgespaltenen Trimethyl-

aluminiums mit dem Nitrobenzol herrührt. Beim Versuch, diesen Komplex durch Aufkondensieren von AlMe_3 auf Nitrobenzol in unverdünnter Form herzustellen, konnte zwar beim Auftauen die blutrote Färbung des Komplexes festgestellt werden —eine heftige Explosion verhinderte jedoch eine eingehende Untersuchung desselben.

(b). $\text{NMe}_4[\text{AlMe}_3\text{SCN}]$

Durch erhöhte Temperatur und Ausfrieren des abgespaltenen AlMe_3 kann das Gleichgewicht (1) zugunsten des Addukts im Verhältnis 1/1 verschoben werden. Bei 100° im Hochvakuum erhält man nach mehreren Stunden reines $\text{NMe}_4[\text{AlMe}_3\text{SCN}]$ als weisses, kristallines Pulver vom Schmelzpunkt 121° . Die Verbindung löst sich leicht in Nitrobenzol, worin sich bei einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung das Molekulargewicht zu 116 ergibt (Ionenpaar 204).

Im Fall des $\text{NMe}_4[(\text{AlMe}_3)_2\text{SeCN}]$ verläuft die Thermolyse völlig anders. Schon bei 50° im Hochvakuum scheidet die Verbindung nach kurzer Zeit unter Verfestigung rotes Selen ab. Die Rotfärbung verschwindet nach längerem und stärkerem Erhitzen wieder, wobei eine gelbe Schmelze entsteht, aus der kaum noch AlMe_3 entfernt werden kann. Bei Raumtemperatur kristallisiert die Schmelze langsam aus. Im IR-Spektrum werden zwei Banden beobachtet, welche $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen entsprechen. Die Lage und Form der einen bei 2183 cm^{-1} könnte mit dem Vorliegen eines Cyanid-Komplexes in Zusammenhang gebracht werden (s.u.), während die andere bei 2080 cm^{-1} auf das Vorhandensein von $[\text{AlMe}_3\text{SeCN}]^-$ schliessen lässt. Diesen Befund unterstützen eine Bande im Al-C bzw. Al-N-Valenzschwingungsbereich des $\text{NMe}_4[\text{Me}_3\text{AlCNAIME}_3]$ bei 460 cm^{-1} und eine Absorption bei 320 cm^{-1} , wo die $\nu(\text{Al-Se})$ des $[\text{AlMe}_3\text{SeCN}]^-$ -Ions zu erwarten wäre. Demnach kann eine Reaktionsgleichung mit einer von uns nicht untersuchten Stöchiometrie formuliert werden:

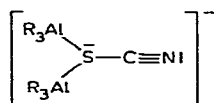


AlMe_3 , sowie geringe Mengen von Selen können in der Kühlfalle nachgewiesen werden.

III. SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON $\text{NMe}_4[(\text{AlMe}_3)_2\text{XCN}]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)

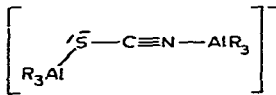
Bei diesen beiden Verbindungen sind drei plausible Strukturen möglich:

(1). Beide AlMe_3 -Moleküle sind am Schwefel koordiniert:

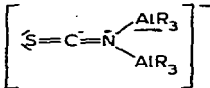


wobei die Elektronenkonfiguration des SCN-Ions im wesentlichen erhalten bleibt, jedoch leichte Veränderungen durch Al-S- π -Wechselwirkungen eintreten können.

(2). Die Addition findet am S- und am N-Atom des Thiocyanats statt:



(3). Als Donator wirkt allein der Stickstoff:



Die dritte Möglichkeit kann aufgrund der Lokalisierung einer eindeutig massenabhängigen Al-X-Valenzschwingung bei 315 bzw. 318 cm^{-1} beim Thiocyanat

TABELLE I

SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON $\text{NMe}_4[(\text{AlMe}_3)_2\text{SCN}]$

IR		Raman		Zuordnung
(cm^{-1})	Int.	(cm^{-1})	Int.	
3485	s, b			
3030	s, Sch	3031	s, dp	v(CH)
		2978	m, p	
2920	st	2923	m, dp	
2885	m	2884	st, p	
2816		2816	m, p	
2140	sst	2142	st, p* ^a	v(C≡N)
2087	s-m	2085	ss	
1484	sst			δ _{as} (CH ₃)
1450	s, Sch	1448	s, dp	
1416	m	1420	ss	
1283	s	1285	ss	
1175	st	1173	st, p*	δ _s (CH ₃)
945	st	945	s, dp	v _{as} (NC ₄)
915	Sch			
800	s	802	s, p*	v(C-S)
		749	sst, p	v _s (NC ₄)
700	sst, b	708	s, b, dp	ρ(CH ₃)
619	st	623	m, dp	v _{as} (AlC ₃)
519	st	520	ssst, p	v _s (AlC ₃)
479	ss	480	s, dp	δ(SCN)
466	ss			γ(SCN)
		456	s, dp	δ(NC ₄)
		368	s, dp	δ(NC ₄)
318	m	315	s, b, dp	v _{as} (Al ₂ S)
277	ss			
241	m	240	ss	
218	ss	217	s	
		180	st, dp	δ _{as} (AlC ₃)
		178	Sch, p*	v _s (Al ₂ S)
		140	s, Sch, dp	
		134	s-m, dp	ρ(AlC ₃)

^a Ein Stern bedeutet teilweise polarisiert.

und 272 bzw. 274 cm^{-1} im Selenocyanat ausgeschlossen werden. Da diese Bande völlig depolarisiert ist und im Fall (2) wegen der offensichtlich geringen Kopplung zwischen den AlC_3 -Gruppen und dem Pseudohalogenid [die starke Polarisation der $\nu_s(\text{AlC}_3)$ kann als Zeichen dafür betrachtet werden], die Symmetrie C_s vorliegen müsste, was die teilweise Polarisation jeder Al-X -Valenzschwingung bedingt, muss geschlossen werden, dass es sich bei dieser Bande um eine asymmetrische Al_2X -Valenzschwingung handelt. Die Zuordnung der intensiven, teilweise polarisierten Bande bei 178 cm^{-1} (SCN) bzw. 154 cm^{-1} (SeCN) als $\nu_s(\text{Al}_2\text{X})$ erscheint demnach zwingend. Aus der partiellen Polarisation kann zwar auf eine pyramidale Anordnung der Symmetrie C_s am S-Atom geschlossen werden, jedoch ist die erhebliche Differenz zwischen ν_s und ν_{as} ein Anzeichen für einen grossen Al-X-Al -Bindungswinkel, was auf einen starken abstossenden Effekt der beiden AlMe_3 -Gruppen, welcher mög-

TABELLE 2

SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON $\text{NMe}_4[(\text{AlMe}_3)_2\text{SeCN}]$

IR		Raman		Zuordnung
(cm^{-1})	Int.	(cm^{-1})	Int.	
3480	s, b			
3030	s, Sch	3031	s, dp	} $\nu(\text{CH})$
		2976	s, p	
2921	sst	2920	s, dp	
2883	st	2882	m, p	
2815	m	2817	m, p	
2132	sst	2138	st, p* ^a	} $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
2083	s, Sch	2085	ss	
1483	sst			} $\delta_{as}(\text{CH}_3)$
		1447	s, dp	
1416	m	1420	ss	
1282	s	1285	ss	} $\delta_s(\text{CH}_3)$
1171	sst	1172	st, p*	
944	st	945	s, dp	} $\nu_{as}(\text{NC}_4)$
912	s, Sch			
		748	st, p	} $\nu_s(\text{NC}_4)$
740	sst, b			
690		705	s, b, dp	} $\rho(\text{CH}_3)$
619	sst	623	m, dp	
517	st	519	ssst, p	} $\nu_{as}(\text{AlC}_3)$
455	s	452	s, dp	
425	s	431	s, dp	} $\delta(\text{NC}_4)$
		367	s, dp	
272	st, b	274	s, b, dp	} $\delta(\text{SeCN})$
281	s, Sch			
238	} m			} $\delta(\text{NC}_4)$
227				
		212	ss	} $\nu_{as}(\text{Al}_2\text{Se})$
		180	s, dp	
		154	st, p*	
		128	s, dp	

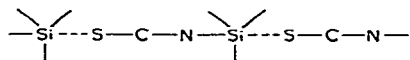
^a Ein Stern bedeutet teilweise polarisiert.

licherweise durch die negative Ladung bedingt ist, schliessen lässt.

Die inneren Schwingungen der XCN-Gruppe geben keine eindeutige Aussage über die Struktur der Verbindungen. Zwar sind sie im Raman-Effekt teilweise polarisiert [$\nu(\text{CS})$ 802 cm^{-1} ; $\nu(\text{SC}\equiv\text{N})$ 2142 cm^{-1} ; $\nu(\text{SeC}\equiv\text{N})$ 2139 cm^{-1}] doch ist ihre Lage für am Schwefel gebundene komplexe Thio- bzw. Selenocyanate ungewöhnlich. Insbesondere die C-S-Valenzschwingung [$\nu(\text{C-S})$ wird nicht gefunden; eine geringfügige Asymmetrie der $\nu_{\text{as}}(\text{AlC}_3)$ deutet darauf hin, dass sich diese beiden Banden bei 620 cm^{-1} überdecken] liegt im Vergleich zum SCN-Ion relativ hoch⁷; jedoch ist zu berücksichtigen, dass, da die negative Ladung nicht am Aluminium lokalisiert sein kann, diese durch back-bonding⁸ auf den Komplex verteilt werden kann, was zu einer Verstärkung der Bindungen in der Pseudohalogenid-Gruppe führt. Dabei gewinnt diese Ansicht durch die Tatsache, dass die AlC_3 -Valenzschwingungen der ungeladenen Komplexe (z.B. Aetherate, Thioätherate)⁹ in der nahezu gleichen Frequenzlage angetroffen werden, an Gewicht. Von anderer Seite¹⁰ wird zwar für die Verbindung $\text{K}[\text{Me}_3\text{AlSCNAlMe}_3]$ eine Koordination nach Modell (2) vermutet, doch meinen wir nach unserern Befunden, zumindest für die Tetramethylammonium-Verbindung, eine solche Struktur ausschliessen zu können.

IV. SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON $\text{NMe}_4[\text{AlMe}_3\text{SCN}]$

Auch beim 1/1-Addukt bedingen die scheinbar widersprüchlichen Aussagen der Pseudohalogenid-Schwingungen eine intensive Diskussion des Schwingungsspektrums. Während $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ mit 2097 bzw. 2089 cm^{-1} durchaus im Bereich der für Thiocyanate gefundenen Frequenzen liegt^{11,12}, tritt $\nu(\text{C-S})$ bei 845 bzw. 847 cm^{-1} für ein negativ geladenes Ion verhältnismässig kurzweilig auf. Gemessen jedoch an der Lage der $\nu(\text{C=S})$ des Me_3SiNCS , die bei 993 cm^{-1} angegeben wird¹³, kommt der Frequenzwert von 846 cm^{-1} für $\nu(\text{C-S})$ im $[\text{Me}_3\text{AlSCN}]^-$ durchaus für eine S-gebundene Gruppe in Betracht. Der Vergleich mit dem isoelektronischen Me_3SiNCS , bei dem eine Si-N-Bindung nachgewiesen ist¹³, zeigt auch, dass die Unterschiede mit der negativen Ladung allein nicht erklärt werden können. Möglicherweise bilden sich bei den Siliciumverbindungen in geringem Mass analog zu den Pseudohalogeniden der Elemente mit höherer Ordnungszahl in der gleichen Gruppe Brücken der Form:



aus, welche bei den Aluminiumkomplexen wegen der negativen Ladung unmöglich sind und insbesondere beim Thiocyanat Anlass zu einer gegenüber dem Azid und Cyanat erstaunlich langwelligen Si-N-Valenzschwingung geben. Sicher muss in Betracht gezogen werden, dass diese $\nu(\text{Si-N})$ auch in den stickstoffgebundenen Gruppierungen eine Abhängigkeit von der Masse des Chalkogenatoms zeigen¹⁴, jedoch lassen die völlig inkongruenten C-X- und C-N-Valenzschwingungen keine diesbezüglichen Analogieschlüsse zu.

Die Verhältnisse bei den Aluminiumverbindungen können deshalb analog zu denen bei den Aziden⁶ erklärt werden: entsprechend der kurzweiligen Verschiebung von $\nu_s(\text{N}_3)$ beim Uebergang vom 1/2- zum 1/1-Komplex findet beim Thiocyanat

eine ähnliche Verschiebung der C-S-Valenzschwingung statt. Bei abnehmender Koordination am Schwefel ist durch Wiederherstellung der beim 1/2-Komplex verzerrten sp^3 -Konfiguration $p-d-\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem C- und S-Atom möglich und damit die Wahrscheinlichkeit einer symmetrischen Elektronenverteilung am Pseudohalogenid-Ion grösser, ohne dass deshalb ein stickstoffgebundener Komplex angenommen werden müsste.

TABELLE 3

SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON $NMe_4[AlMe_3SCN]$

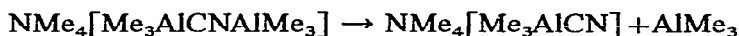
IR		Raman		Zuordnung
(cm^{-1})	Int.	(cm^{-1})	Int.	
3030	s	3031	s	} $\nu(CH)$
		2975	s	
		2917	s	
		2815	s	
2340	s, b			$2 \times \delta_s(CH_3)$
2097	sst	2089	sst	$\nu(C \equiv N)$
1482	sst	1480	ss	} $\delta_{as}(CH_3)$
1416	s	1448	m	
		1413	ss	
		1285	ss	
1165	st	1163	st	$\delta_s(CH_3)$
947	st	950	m	$\nu_{as}(NC_4)$
845	s	847	st	$\nu(C-S)$
		752	sst	$\nu_s(NC_4)$
		739	s	
692	sst, b	696	m	$\rho(CH_3)$
613	st	618	st	$\nu_{as}(AlC_3)$
520	m	521	sst	$\nu_s(AlC_3)$
485	s	488	ss	$\delta(SCN)$
		456	s	$\delta(NC_4)$
		371	s	$\delta(NC_4)$
335	m	336	s	$\nu(Al-S)$
278	m	290	ss	
243	s			
		219	m	
		182	s	$\delta_{as}(AlC_3)$

V. REAKTION VON $AlMe_3$ MIT NMe_4CN

Die Reaktion von Trimethylaluminium mit Tetramethylammoniumcyanid verläuft erst oberhalb 75° mit merklicher Geschwindigkeit; bei 85° reagiert das Gemisch innerhalb kurzer Zeit vollständig durch. Der weisse Kristallkuchen lässt sich unter reinstem Stickstoff zu einem kristallinen Pulver zerstoßen, welches bei 116° unter Verfärbung schmilzt.

In Nitrobenzol findet man kryoskopisch ein Molekulargewicht von 134 (Ionenpaar 244), was auf ein Addukt der Zusammensetzung $NMe_4[Me_3AlCNAlMe_3]$ schliessen lässt. Dies wird durch die Analysen bestätigt. Beim Versuch, die

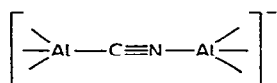
Substanz am Hochvakuum über den Schmelzpunkt zu erhitzen, um nach der Reaktion:



das 1/1-Addukt zu erhalten, findet eine unkontrollierte Zersetzung unter starker Braunfärbung statt.

VI. SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON $\text{NMe}_4[\text{Me}_3\text{AlCNAI Me}_3]$

Bisher sind keine Brücken von Cyanid-Ionen bekannt, in denen das Ion nur über den Kohlenstoff oder nur über den Stickstoff gebunden ist. Auch im $\text{NMe}_4[\text{Me}_3\text{AlCNAI Me}_3]$ zeigt die hohe Lage der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei 2185 bzw. 2190 cm^{-1} , dass eine lineare Brücke:



analog zum tetrameren $(\text{Me}_2\text{AlCN})_4$ ¹⁵ vorliegt. Aus der geringen Intensität der Bande kann auf eine sehr symmetrische Ladungsverteilung in der Brücke geschlossen werden. Man kann also annehmen, dass die Auswahlregeln für die Schwingungen von einer relativ hohen Pseudosymmetrie bestimmt werden. Bei "eclipsed" Stellung der AlC_3 -Gruppen wäre Pseudo- D_{3h} festzustellen. Tatsächlich kann zwar kein vollständiges, jedoch ein weitgehendes Alternativverbot registriert werden. Ein vollständig zu beobachtendes Alternativverbot würde voraussetzen, dass alle Schwingungen miteinander koppeln, was für die weit voneinander entfernten Al-C- und insbesondere die C-H-Schwingungen unwahrscheinlich ist. Von besonderem Aufschluss sind aber die Schwingungen der Gruppierung $\text{Al}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Al}$, die wegen der geringen Polarität der CN-Gruppe und als Folge der ähnlichen Massen von C und N über ein Pseudosymmetriezentrum verfügt, so dass man eine im IR-Spektrum aktive Gegentaktschwingung:



und eine im Raman-Effekt erlaubte Gleichtaktschwingung erwarten kann:



Streng genommen müssen natürlich beide Valenzschwingungen in beiden Effekten auftreten; allerdings kann hierfür intensitätsalternatives Verhalten erwartet werden. Diese Erwartung trifft bezüglich des IR-Spektrums auf die starke Absorption bei 460 cm^{-1} zu. An dieser Stelle wird im Raman-Spektrum nur eine schwache Streulinie beobachtet, die zudem (zumindest zu einem Teil) von der NC_4 -Deformation der Klasse F_2 herrührt¹⁶. Diese Schwingung liegt damit im Bereich der $\nu(\text{Al}-\text{N})$ der AlMe_3 -Komplexe mit N_3^- und $\text{C}(\text{CN})_3^-$ (Ref. 4, 6). Andererseits wird im Raman-Spektrum des $[\text{Me}_3\text{AlCNAI Me}_3]^-$ -Ions eine der Gleichtaktvalenzschwingung zuzuordnende Bande bei 320 cm^{-1} gefunden, die nur ein schwaches Pendant im IR-Spektrum aufweist, so dass auch diese Erwartung erfüllt ist. Auch die Relation der

TABELLE 4

SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON $NMe_4[AlMe_3CNAI Me_3]$

IR		Raman		Zuordnung
(cm^{-1})	Int.	(cm^{-1})	Int.	
3030	Sch	3033	s	v(CH)
		2982	s	
		2957	s	
		2928	s	
		2822	s	
2340	s, b			$2 \times \delta_s(CH_3)$
2185	s	2190	st	v(C≡N)
		1514	s	
1482	st	1479	s	$\delta_{as}(CH_3)$
		1450	s	
		1407	ss	
1418	s			
1200	Sch			
1169	st	1173	Sch	$\delta_s(CH_3)$
		1164	st	
947	st	950	m	$v_{as}(NC_4)$
		755	st	$v_s(NC_4)$
704	sst, b	712	ss	$\rho(CH_3)$
620	m	627	m	$v_{as}(AlC_3)$
522	m	526	sst	$v_s(AlC_3)$
		486	s	
459	st	460	s	$v_{as}(Al-CN, NC_4)$
		411	ss	
323	s	320	m	$v_s(Al-CN)$
278	m	290	s	
247	s			
232	st	238	ss	
		180	s	$\delta_{as}(AlC_3)$

Frequenzlage dieser beiden Schwingungen ist plausibel, da bei der kurzwelligen Gegentaktschwingung im wesentlichen die leichteren CN-Atome schwingen, während bei der langwelligen Schwingung die CN-Gruppe praktisch in Ruhe bleibt.

VII. EXPERIMENTELLES

1. $NMe_4[(AlMe_3)_2SCN]$

NMe_4SCN^{17} (1.22 g) wird im HV 1–2 Std. getrocknet. Danach kondensiert man 2–3 g $AlMe_3$ auf. Nach dem Auftauen wird heftig gerührt, bis sich alles NMe_4SCN gelöst hat. Wenn beim Abziehen des nicht umgesetzten $AlMe_3$ das Sieden aufhört, muss noch 2 Stdn. im HV evakuiert werden, um den Komplex als farblose, viskose Flüssigkeit zu erhalten.

2. $NMe_4[(AlMe_3)_2SeCN]$

NMe_4SeCN^{17} (1.1 g, 6.15 mMol) wird mit 2–3 g $AlMe_3$ heftig gerührt. Wenn sich alles NMe_4SeCN gelöst hat, zieht man das überschüssige $AlMe_3$ ab und hält die farblose viskose Flüssigkeit noch 2 Stdn. im Hochvakuum. Man erhält 1.96 g des Addukts, was einem Molverhältnis von 1/1.95 entspricht.

3. NMe_4CN

In 60 ml einer wässrigen Lösung von NMe_4OH (Merck) wird bis zur leichten bräunlichen Verfärbung HCN eingeleitet. Dann muss sofort bei Raumtemperatur am Vakuum bis fast zur Trockene eingengt werden. Der Kristallbrei wird 3–4 Mal mit wenig trockenem Aethanol aufgerührt und wieder zur Trockene eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol und Nachfällen mit Aether erhält man das wasserfreie Salz in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 236° (Zers.), Ausbeute 40–50%.

4. $NMe_4[AlMe_3CNAlMe_3]$

NMe_4CN (0.8 g) wird mit $AlMe_3$ unter N_2 auf 80° erhitzt. Der nach dem Abziehen des nicht umgesetzten $AlMe_3$ zurückbleibende weisse Kuchen kann zu einem kristallinen Pulver zerstoßen werden, Schmp. 116° .

5. Schwingungsspektren

Die IR-Spektren wurden im Bereich von $200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Geräts, Typ 225 unter Verwendung von CsJ-Scheiben vermessen. Um Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff auszuschliessen, bedienten wir uns der von Weidlein *et al.*¹⁸ beschriebenen Apparatur.

Für die Raman-Spektren stand ein Gerät der Firma Coderg zur Verfügung (PH 1), als Erregerlinie diente die 6328 \AA -Linie eines He/Ne-Gaslasers (Spectra Physics).

TABELLE 5

ANALYSENERGEBNISSE

Verbindung	Analyseergebnisse, gef. (ber.) (%)				
	Al	C	H	N	S
$NMe_4[(AlMe_3)_2SCN]$	19.1 (19.55)	47.5 (47.80)	10.7 (10.86)	10.3 (10.13)	11.2 (11.60)
$NMe_4[AlMe_3SCN]$	13.1 (13.23)	46.8 (47.1)	10.2 (10.30)	13.7 (13.72)	15.5 (15.70)
$NMe_4[(AlMe_3)_2SeCN]$	16.8 (16.72)				
$NMe_4[(AlMe_3)_2CN]$	22.1 (22.12)	53.6 (54.1)	12.0 (12.30)	11.3 (11.48)	

DANK

Herrn Dr. R. Schmitt danken wir für die Aufnahme der Raman-Spektren. Der Stiftung Volkswagenwerk sind wir für die Ueberlassung eines Raman-Gerätes zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 J. L. BURMEISTER, *Coord. Chem. Rev.*, 1 (1966) 205; 3 (1968) 225.
 - 2 A. H. NORBURY UND A. I. P. SINHA, *Quart. Rev., Chem. Soc.*, 24 (1970) 69.
 - 3 A. H. NORBURY, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1089.
 - 4 F. WELLER, I. L. WILSON UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) C1.
 - 5 N. RÖDER UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 281.
 - 6 F. WELLER UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 237.
 - 7 L. H. JONES, *J. Chem. Phys.*, 28 (1958) 1234.
 - 8 N. ATAM UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 15.
 - 9 R. TARAO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39 (1966) 2132.
 - 10 J. L. ATWOOD, P. A. MILTON UND S. K. SEALE, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) C29.
 - 11 A. TURCO UND C. PECILE, *Nature*, 191 (1961) 66.
 - 12 T. WIZEMAN, H. MÜLLER, D. SEYBOLD UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 211.
 - 13 J. GOUBEAU UND J. REYHING, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 294 (1958) 96.
 - 14 H. BÜRGER, *Organometal. Chem. Rev. Sect. A*, 3 (1968) 425.
 - 15 R. EHRlich UND A. R. YOUNG, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 674.
 - 16 G. L. BOTTGER UND A. L. GEDDES, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 1701.
 - 17 C. R. McCROSKY, F. W. BERGSTROM UND G. WAITKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 2031.
 - 18 V. KRIEG UND J. WEIDLEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 44.
- J. Organometal. Chem.*, 36 (1972)