

Journal of Organometallic Chemistry, 145 (1978) 277–284
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR DER DIMEREN
 DIMETHYLALUMINIUM- UND DIMETHYLGALLIUM-*N,N'*-
 DIMETHYLACETAMIDINE $[(CH_3)_2M(NCH_3)_2CCH_3]_2$ (M = Al, Ga)**

H.D. HAUSEN*, F. GERSTNER und W. SCHWARZ

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 7 Stuttgart
 80 (Deutschland)*

(Eingegangen den 23. September 1977)

Summary

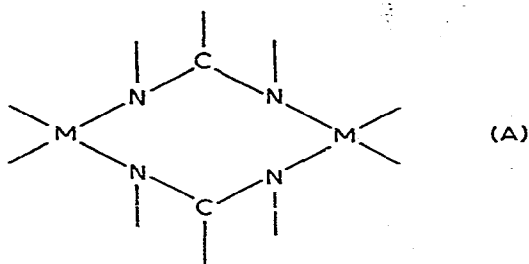
Dimethylaluminium- and dimethylgallium-*N,N'*-dimethylacetamide (I and II) are doubly associated forming a puckered eight-membered ring. They crystallize isostructurally in the monoclinic space group $P2_1/c$ with two dimers per unit cell. The lattice constants of I are a 8.187, b 7.266, c 14.778 Å, β 103.58° and those of II a 8.163, b 7.277, c 14.835 Å, β 103.46°. The M–N and the N–C bond lengths within the rings are nearly equal, their mean values are for I: Al–N 1.925 Å, C–N 1.330 Å and for II: Ga–N 1.979 Å, C–N 1.335 Å. This is also true for the exocyclic bond lengths with average values Al–C 1.975 Å, N–C 1.474 Å, C–C 1.509 Å (for I) and Ga–C 1.998 Å, N–C 1.484 Å and C–C 1.507 Å (for II). The metal atoms are tetrahedrally coordinated, and the distortion is only slight. The final R -values are 0.034 and 0.056, respectively.

Zusammenfassung

Dimethylaluminium- und Dimethylgallium-*N,N'*-dimethylacetamidin (I und II) sind zweifach assoziiert unter Bildung eines gewellten Achtrings. Sie kristallisieren isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Dimeren in der Zelle. Die Gitterkonstanten von I sind a 8.187 Å, b 7.266 Å, c 14.778 Å, β 103.58° und von II a 8.163 Å, b 7.277 Å, c 14.835 Å und β 103.46°. Die M–N- und N–C-Bindungslängen im Ring sind untereinander nahezu gleich und betragen im Mittel für I: Al–N 1.925 Å, C–N 1.330 Å und für II: Ga–N 1.979 Å, C–N 1.335 Å. Dasselbe gilt für die exocyclischen Bindungslängen, ihre Mittelwerte sind bei I Al–C 1.975 Å, N–C 1.474 Å, C–C 1.509 Å und bei II Ga–C 1.998 Å, N–C 1.484 Å und C–C 1.507 Å. Die Metallatome sind tetraedrisch koordiniert, die Verzerrung ist nur geringfügig. Die abschliessenden R -Werte sind 0.034 bzw. 0.056.

Einleitung

Die Trimethylderivate des Aluminiums und Galliums reagieren mit *N,N'*-Dimethylacetamidin ($\text{H}_3\text{CC}(\text{NHCH}_3)(\text{NCH}_3)$) unter Methanabspaltung zu 1/1 Umsetzungsprodukten I und II, die nach Aussage der kryoskopischen Molmassebestimmungen dimer vorliegen [1]. Die charakteristischen Lagen der $\nu(\text{CN}_2)$ -Valenzschwingungen zeigen einen weitgehenden Resonanzausgleich der Amidingruppierung. Dies, zusammen mit den Ergebnissen der Molmassebestimmung spricht für ein Achtringstrukturmodell (A) mit zwei Amidinbrücken. Die vollständige



Analyse der IR- und Ramanspektren lässt ein planares Achtringsystem der Symmetrie D_{2h} eindeutig ausschließen. Von den gewellten Strukturmodellen können alle der Molekülsymmetrie C_s und niedriger ausgeschieden werden.

Die Festlegung einer der übrigen verbleibenden Strukturformen C_{2h} (zentrosymmetrisch), C_{2v} und D (N-Atome entweder alle gleichseitig oder alternierend zur M_2C_2 -Ebene) ist nicht zweifelsfrei möglich. Die Röntgenstrukturanalyse sollte eine eindeutige Klärung erbringen. Im weiteren stellt diese eine wertvolle Ergänzung der bisherigen Kenntnisse der homologen Reihe Dialkylmetall-acetate [2], -acetamide [3] und -acetamidine [1] (stets dimere Moleküle mit den Brückenelementen $-\text{O}-\overset{\text{Me}}{\underset{\text{Me}}{\text{C}}}-\text{O}-$, $-\text{N}-\overset{\text{Me}}{\underset{\text{Me}}{\text{C}}}-\text{O}-$ und $-\text{N}-\overset{\text{Me}}{\underset{\text{Me}}{\text{C}}}-\text{N}-$) dar.

Die Kristalldaten der Verbindungen I und II sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Strukturanalyse

Systematisch ausgelöschte Reflexe ($h0l/l = 2n + 1$ und $0k0/k = 2n + 1$) führen eindeutig zur Raumgruppe $P2_1/c$.

Die Lösung der Struktur II gelang über Pattersonmethoden. Einer dreidimensionalen Pattersonsynthese konnten die Galliumlagen entnommen werden. Da Gallium das weitaus am meisten streuende Element dieser Verbindung ist ($\sim 30\%$), sollten zumindest die Phasen der stark beobachteten Reflexe durch diese Lage bestimmt sein. Durch anschließende Fourier- und Differenzfouriersynthesen, denen zunächst die Ringatome und später die Lagen der exocyclischen Kohlenstoffe entnommen werden konnten, wurde diese Annahme bestätigt. Die Verfeinerung der Atomparameter mit isotropen Temperaturfaktoren konvergierte bei einem R -Wert von 0.11. Schliesslich wurden die Wasserstoffe mit den bei Struktur I abschliessend gefundenen Parametern eingeführt. Sie blieben von der weiteren Verfeinerung ausgeschlossen, da sich aufgrund der mässigen Qualität der Messdaten (Kristallgrösse, Zersetzung) keine Verbesserung der Struktur ab-

TABELLE 1

KRISTALLDATEN DER DIMEREN DIMETHYLALUMINIUM- UND DIMETHYLGALLIUM-*N,N'*-DIMETHYLACETAMIDINE

	I	II
Formel	$[(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{NCH}_3)_2\text{CCH}_3]_2$	$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{NCH}_3)_2\text{CCH}_3]_2$
Formelgewicht	257.37	300.11
Elementarzelle	monoklin	monoklin
<i>a</i>	8.187(5) Å	8.163(2) Å
<i>b</i>	7.266(3) Å	7.277(1) Å
<i>c</i>	14.778(4) Å	14.835(2) Å
β	103.58(3) ^o	103.46(2) ^o
ρ_{gemessen}	1.06 g cm ⁻³	1.20 g cm ⁻³
$\rho_{\text{Röntg.}}$	1.00 g cm ⁻³	1.16 g cm ⁻³
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	1.6 cm ⁻¹	25.6 cm ⁻¹

Die Gitterkonstanten wurden bei ca. -100°C ermittelt. Beide Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$ [4] mit zwei "Dimeren" pro Zelle.

zeichnete (sie sind daher in der Parameterliste nicht aufgeführt). Die anisotrope Verfeinerung der übrigen Atome ergab einen abschliessenden *R*-Wert von 0.056 ($R = \|F_o\| - |F_c| / \|F_o\|$).

Eine erste Strukturformfaktorenrechnung bei I mit den aus II gefundenen Parametern aller Atome (ausser Wasserstoff) und anschliessende isotrope Verfeinerung ergab einen *R*-Wert von 0.108. Einer Differenz-Fouriersynthese konnten die Ortsparameter der Wasserstoffatome entnommen werden, die zunächst die isotropen Temperaturfaktoren der zugehörigen C-Atome erhielten.

Anschliessende isotrope Verfeinerung aller Atome (volle Matrix) und anisotrope Verfeinerung für Al, N und C ergab einen abschliessenden *R*-Wert von 0.034 ($R = \|F_o\| - |F_c| / \|F_o\|$)*.

Ergebnisse und Diskussion

In den Tabellen 2 und 3 sind die Orts- und Temperaturparameter der schweren Atome zusammengestellt. Die Werte der Wasserstoffatome (Tab. 4) sind nur für die Aluminiumverbindung aufgeführt, da die aus Differenz-Fouriersynthesen gefundenen und anschliessend verfeinerten Wasserstoffpositionen dieser Verbindung für die abschliessende Strukturformfaktorenrechnung der Galliumverbindung lediglich übernommen nicht aber verfeinert wurden. In Tab. 4 sind auch die C-H-Abstände enthalten. Figur 1 erklärt die in den Tabellen verwendete Bezeichnung der Atome. (Der Erste der Indizes der H-Atome entspricht dem Index des zugehörigen C-Atoms). Tabelle 5 enthält die Bindungslängen und -winkel der Nicht-Wasserstoffatome.

Die zweizähligen Amidinogruppen fungieren als Brücke zwischen zwei Metallatomen unter Bildung eines, bei metallorganischen Verbindungen des Aluminiums und Galliums häufig auftretenden, gewellten Achtrings [5]. Die Elementarzellen enthalten zwei solcher Achtringmoleküle.

Die in Fig. 1 in Klammern angegebenen Werte entsprechen den Abweichungen

* Die Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren beider Strukturen können vom Autor angefordert werden.

TABELLE 2

$[(\text{CH}_3)_2\text{M}(\text{NCH}_3)_2\text{CCH}_3]_2$, ORTSPARAMETER ($\times 10^4$) (In Klammern die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimale. Die Lagen der H-Atome sind in Tabelle 4 aufgeführt.)

Atom	M = Al			M = Ga		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
M	1252(1)	1767(0)	556(0)	1265(1)	1816(1)	561(0)
N(1)	-974(1)	1580(1)	774(1)	-1023(5)	1567(5)	786(2)
N(2)	2361(1)	-533(1)	670(1)	2382(5)	-611(6)	660(2)
C(1)	1171(1)	2866(2)	-672(1)	1129(7)	2919(8)	-682(3)
C(2)	2556(1)	3280(2)	1590(1)	2599(7)	3284(9)	1626(3)
C(3)	-2354(1)	1581(1)	85(1)	-2408(6)	1589(6)	100(3)
C(4)	-1143(2)	2032(2)	1720(1)	-1213(7)	2060(8)	1729(3)
C(5)	3646(1)	-987(2)	1526(1)	3715(7)	-997(8)	1502(4)
C(6)	-3880(1)	2683(2)	157(1)	-3947(7)	2670(8)	172(4)

(in Å) der Atome aus der durch N(1), N(2), N(1') und N(2') gelegten besten Ebene (die analogen Werte der Galliumverbindung sind davon nur unwesentlich verschieden). Innerhalb der N—C—N-Gruppierung ist völliger Bindungsausgleich zu beobachten. Abstände und Winkel des Amidinrestes stimmen gut mit denjenigen im Amidiniumhydrochlorid [6] überein. Die Metallatome haben nur geringfügig verzerrte tetraedrische Umgebung. Die Ga—N-Abstände sind etwas kleiner als die Summe der Kovalenzradien [7], stimmen aber sehr gut mit den Werten wie sie bei vierfach koordiniertem Gallium gefunden werden überein [8]. Die gefundenen Werte für die Al—N (1.928 Å, 1.923 Å) und Al—C Bindungslängen (1.969 Å, 1.979 Å) stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den für das

TABELLE 3

$[(\text{CH}_3)_2\text{M}(\text{NCH}_3)_2\text{CCH}_3]_2$; TEMPERATURPARAMETER (Von dem Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ sowie von den Parametern U_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* \dots))$ sind die 10^4 -fachen Werte angegeben.)

Atom	$U(\sigma)$	$U_{11}(\sigma)$	$U_{22}(\sigma)$	$U_{33}(\sigma)$	$U_{12}(\sigma)$	$U_{13}(\sigma)$	$U_{23}(\sigma)$
M = Al	170(2)	153(1)	218(1)	149(1)	4(1)	11(1)	-19(1)
N(1)	196(5)	194(3)	243(3)	180(3)	8(3)	58(2)	-16(3)
N(2)	198(5)	161(3)	245(3)	197(3)	21(3)	-4(2)	20(3)
C(1)	302(7)	247(4)	279(4)	231(4)	-13(4)	54(3)	41(3)
C(2)	305(7)	261(4)	379(5)	272(5)	-41(4)	5(4)	-109(4)
C(3)	238(6)	156(3)	205(4)	269(4)	17(3)	67(3)	22(3)
C(4)	295(7)	383(5)	379(6)	228(4)	-34(4)	155(4)	-42(4)
C(5)	204(5)	271(5)	348(5)	289(5)	19(4)	-79(4)	68(4)
C(6)	328(8)	210(4)	335(5)	521(7)	74(4)	112(4)	-37(5)
M = Ga	163(2)	170(2)	232(2)	86(2)	6(2)	5(2)	-20(2)
N(1)	191(11)	244(19)	235(19)	104(14)	6(16)	46(13)	-21(13)
N(2)	198(11)	188(17)	288(20)	115(15)	20(6)	-6(13)	14(15)
C(1)	289(15)	373(28)	323(27)	162(20)	-15(23)	64(20)	57(19)
C(2)	301(16)	330(27)	473(34)	193(22)	-98(27)	2(20)	-98(24)
C(3)	258(14)	186(19)	202(21)	234(21)	20(17)	66(17)	42(17)
C(4)	310(16)	435(31)	372(30)	177(21)	-37(26)	156(21)	-50(21)
C(5)	210(13)	295(26)	357(29)	234(23)	27(24)	-63(21)	68(21)
C(6)	325(17)	245(25)	393(31)	406(31)	76(24)	105(23)	-49(26)

TABELLE 4

$[(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{NCH}_3)_2\text{CCH}_3]_2$: ORTSPARAMETER ($\times 10^3$), ISOTROPE TEMPERATURPARAMETER ($\times 10^4$) UND BINDUNGSABSTÄNDE (in Å) DER WASSERSTOFFATOME (In Klammern die Standardabweichung bezogen auf die letzte(n) Stelle(n).)

Atom	x/a	y/b	z/c	U	Abstände (Å)
H(11)	38(2)	241(2)	-114(1)	556(48)	C(1)—H(11) 0.89(2)
H(12)	285(3)	290(3)	-79(1)	921(75)	C(1)—H(12) 0.78(2)
H(13)	96(2)	425(2)	-67(1)	530(47)	C(1)—H(13) 1.02(2)
H(21)	263(2)	289(2)	217(1)	518(48)	C(2)—H(21) 0.90(2)
H(22)	213(2)	459(2)	150(1)	518(47)	C(2)—H(22) 1.01(2)
H(23)	357(2)	350(2)	153(1)	557(50)	C(2)—H(23) 0.87(2)
H(41)	-23(2)	144(1)	219(1)	523(48)	C(4)—H(41) 0.99(2)
H(42)	-207(2)	141(2)	187(1)	463(43)	C(4)—H(42) 0.95(2)
H(43)	-115(2)	343(2)	184(1)	391(39)	C(4)—H(43) 1.03(2)
H(51)	472(2)	-54(2)	151(1)	523(47)	C(5)—H(51) 0.94(2)
H(52)	366(2)	-230(2)	168(1)	419(41)	C(5)—H(52) 0.98(2)
H(53)	334(2)	-18(2)	205(1)	582(50)	C(5)—H(53) 1.05(2)
H(61)	-474(3)	202(3)	14(1)	760(62)	C(6)—H(61) 0.85(2)
H(62)	-416(2)	366(3)	-35(1)	739(59)	C(6)—H(62) 1.02(2)
H(63)	-364(2)	355(3)	71(1)	696(59)	C(6)—H(63) 1.02(2)

Die internen Winkel der Methylgruppen betragen im Mittel 106° (Streubereich 98 – 113°).

dimere $[\text{Me}_2\text{AlNCMe}_2]_2$ angegebenen Abständen überein (Al—N 1.930 Å, 1.925 Å und Al—C 1.969 Å, 1.978 Å) [9]. Nicht überraschend ist, dass die Al—N-Abstände merklich kürzer als im Dimethylaluminium-*N*-Phenylbenzimidat (1.947 Å) sind [10].

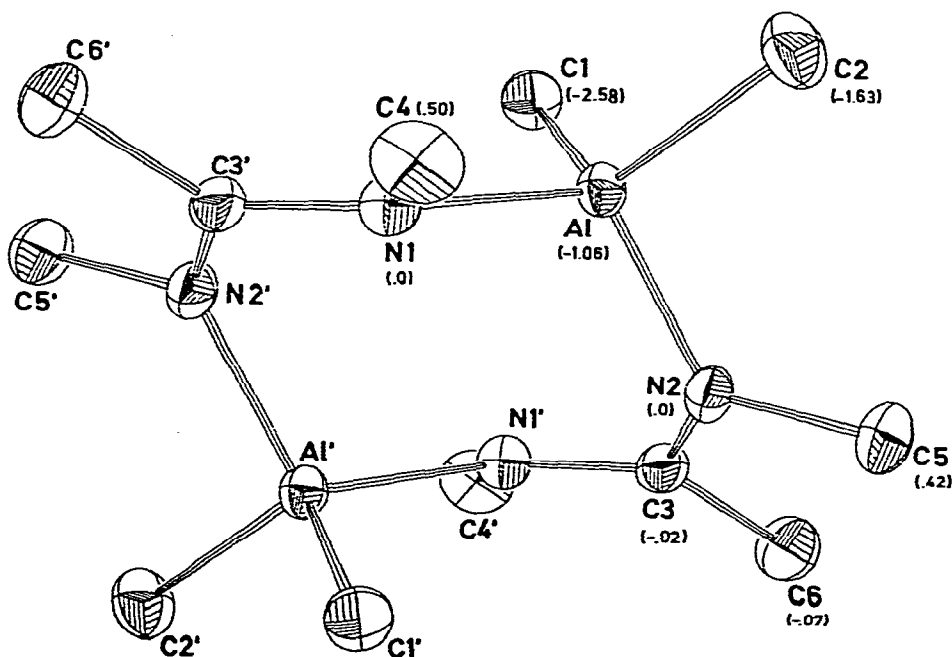


Fig. 1. $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{NCH}_3)_2\text{CCH}_3]_2$. Molekülstruktur. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP [13] verwendet. In Klammern sind die Abweichungen (in Å) von einer durch N(1), N(2), N(1') und N(2') gelegten besten Ebene angegeben.

TABELLE 5

$[(\text{CH}_3)_3\text{M}(\text{NCH}_3)_2\text{CCH}_3]_2$: BINDUNGSLÄNGEN (in Å) UND -WINKEL (in °) (In Klammern die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimale)

	M = Al	M = Ga
M—C(1)	1.969(1)	1.991(5)
M—C(2)	1.979(1)	2.005(4)
M—N(1)	1.928(1)	1.981(4)
M—N(2)	1.923(1)	1.977(4)
N(1)—C(3)	1.331(1)	1.334(5)
N(1)—C(4)	1.475(2)	1.487(7)
N(2)—C(3)	1.329(1)	1.337(6)
N(2)—C(5)	1.473(2)	1.480(6)
C(3)—C(6)	1.509(2)	1.507(8)
N(2)—M—N(1)	111.6(1)	110.0(2)
M—N(1)—C(3)	122.6(1)	122.4(3)
N(1)—C(3)—N(2)	118.5(1)	117.4(4)
C(3)—N(2)—M	120.2(1)	120.7(3)
C(1)—M—C(2)	112.5(1)	114.7(2)
C(1)—M—N(1)	110.7(1)	110.0(2)
C(2)—M—N(1)	105.7(1)	106.1(2)
C(1)—M—N(2)	110.7(1)	110.7(2)
C(2)—M—N(2)	105.5(1)	105.1(2)
M—N(1)—C(4)	116.4(1)	116.4(3)
C(4)—N(1)—C(3)	118.2(1)	117.4(4)
N(1)—C(3)—C(6)	121.0(1)	121.6(4)
C(6)—C(3)—N(2)	120.5(1)	121.0(4)
C(3)—N(2)—C(5)	118.3(1)	117.2(4)
C(5)—N(2)—M	118.6(1)	117.9(3)

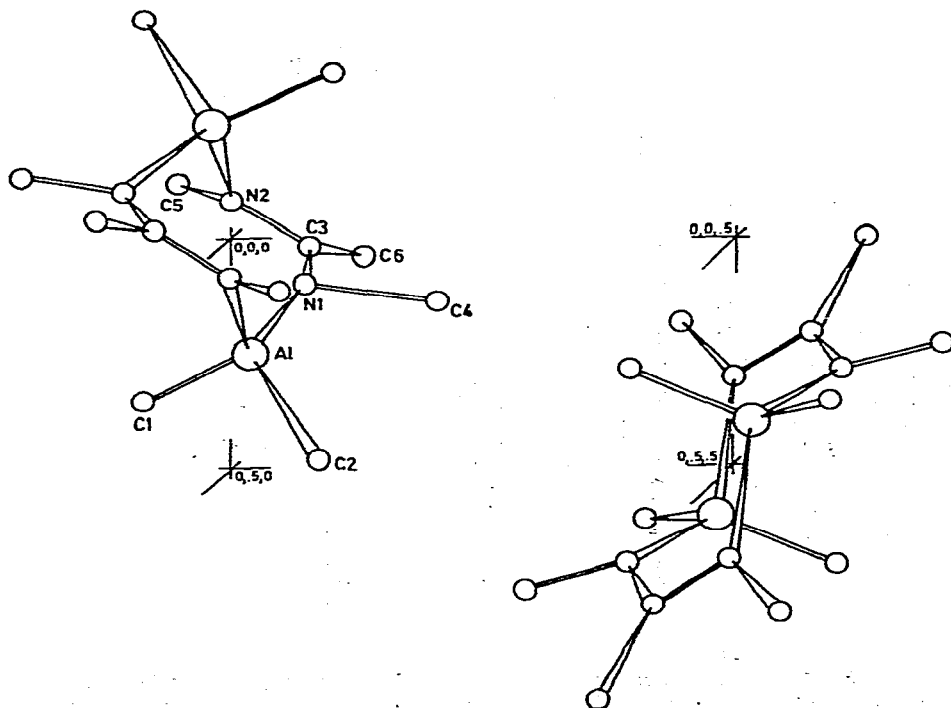
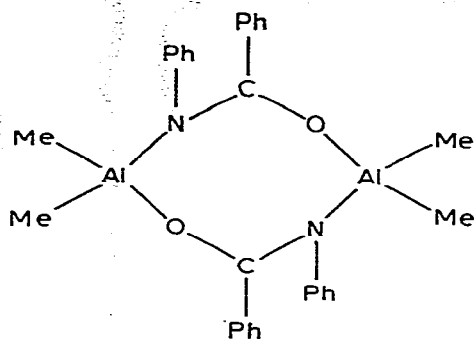


Fig. 2. $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{NCH}_3)_2\text{CCH}_3]_2$. Ausschnitt aus dem Kristallgitter.

Hierfür können bei Ersatz der Methyl- durch die Phenylgruppe einmal sterische



Gründe angeführt werden, zum andern kann der Unterschied durch die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs bedingt sein (Verringerung des Resonanzausgleichs). Im Einklang damit ist der mit 1.305 Å in Benzimidderivat kürzere C—N-Abstand der —O—C—N— Brücke (Amidine 1.331 Å, 1.329 Å).

Experimentelles

Geeignete Einkristalle beider Verbindungen wurden durch Kristallisation aus Toluol erhalten. Wegen der Empfindlichkeit der Substanzen gegen Feuchtigkeit muss sorgfältig auf die Reinheit des Lösungsmittels geachtet werden. Die Umkristallisation erfolgte in ausgeheizten Glasgeräten unter Schutzgasatmosphäre. Die durch Druckfiltration mit Reinstickstoff von der Lösung abgetrennten Kristalle wurden sofort in Hostaflo-nol (ausgeheizt und mit Reinstickstoff gespült) eingebracht und anschliessend in Glaskapillaren, welche zuvor am Hochvakuum evakuiert und mit Reinstickstoff begast wurden, eingeschmolzen.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte bei -100°C durch Optimieren ausgewählter Reflexe an einem automatischen Syntex-Einkristalldiffraktometer P2₁ und anschliessende Verfeinerung der Messwerte. Die Intensitätsmessungen wurden bei etwa -100°C mit Mo- K_{α} -Strahlung und ω -Scan bis zu $\theta_{\text{max}} 35^{\circ}$ durchgeführt. Dabei konnten bei I 3710 (608 davon hatten eine Intensität $I < 2\sigma(I)$) und bei II 3774 (davon 448 $I < 2\sigma(I)$) unabhängige Reflexe registriert werden. Nachteilig machte sich die Zersetzung (Braunfärbung) der Kristalle im Röntgenlicht (bei II rascher als bei I) bemerkbar. Es mussten daher für die Messung relativ grosse Kristalle (I: $0.12 \times 0.03 \times 0.05$ cm und II: $0.14 \times 0.05 \times 0.06$ cm) ausgesucht werden, was sich wiederum negativ auf die Qualität der Messung, vor allem bei II auswirkte.

Sämtliche für die Strukturanalysen anfallenden Rechnungen erfolgten mit dem Programmsystem "X-Ray 76" [11] an der Rechenanlage CDC 6600 und CYBER 174 des Universitätsrechenzentrums.

Bei den Verfeinerungen waren die F_{σ} -Werte mit einem Gewicht versehen, das der Standardabweichung aufgrund des statistischen Fehlers der Messung angepasst war. Die Atomformfaktoren wurden nach Cromer und Mann [12] parametrisiert.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen gedankt.

Literatur

- 1 F. Gerstner, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1977.
- 2 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **378** (1970) 245.
- 3 H.U. Schwering und J. Weidlein, *Chimia*, **27** (1973) 536.
- 4 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1969.
- 5 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, **49** (1973) 257.
- 6 J.R. Cannon, A.H. White und A.C. Willis, *J. Chem. Soc., Perkin II*, (1976) 271.
- 7 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1948.
- 8 S.J. Rettig, A. Storr und J. Trotter, *Can. J. Chem. Soc.*, (1974) 2206 siehe dort weitere Lit.
- 9 S.V. Seak und J.L. Atwood, *J. Organometal. Chem.*, **73** (1974) 27.
- 10 Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai and M. Kakudo, *J. Organometal. Chem.*, **32** (1971) 165.
- 11 J.M. Stewart, P.A. Machin, C.W. Dickinson, H.L. Ammon, H. Heck und H. Flack, *X-Ray System of Crystallographic Programs*, University of Maryland, Maryland, 1976.
- 12 D. Cromer und G. Mann, *Acta Cryst. A*, **24** (1968) 321.
- 13 C.K. Johnson, *Ortep. Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.