

Preliminary Communication

$[(\text{CH}_3\text{C})_4\text{N}-(\text{CH}_3)_2\text{Al} \cdots \text{Cl} \cdots \text{Al}(\text{CH}_3)_2-\text{N}(\text{CCH}_3)_4]\text{Li}$ – ein ungewöhnlicher Sandwich-Komplex des Lithiums

H.-D. Hausen, J. Tödtmann und J. Weidlein

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Oktober 1993)

Abstract

The title compound was prepared by addition of an equimolar amount of $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ to a 1:1 mixture of 2,3,4,5-tetramethyl pyrrole and lithium butanide in benzene. $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}-\text{N}(\text{CCH}_3)_4]_2\mu\text{-ClLi}$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with the lattice constants a 1049.7(1), b 1271.4(2), c 1796.3(2) pm, β 98.85(1)° and $Z = 4$. In this molecule two $(\text{CH}_3)_2\text{Al}-\text{N}(\text{CCH}_3)_4$ units are bridged by the chlorine atom and both pyrrole rings are pentahapto-coordinated to the lithium atom. The structure was refined to an R value of 0.049.

Key words: Aluminium; Lithium; Pyrrolide; X-ray diffraction; Sandwich complex

Im Rahmen der unlängst begonnenen Untersuchungen an Dialkylmetallazoliden des Aluminiums, Galliums und Indiums [1,2] erwiesen sich die als “ π -Assoziate” bezeichneten Pyrrolverbindungen des Typs $[(\text{CH}_3)_2\text{M}-\text{C}_4\text{H}_3\text{NCH}_3]_2$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{M}-\text{N}(\text{CCH}_3)_4]_2$ [3] als äußerst interessant. Sie sollen hier durch einen ungewöhnlichen Vertreter ergänzt werden.

Während die drei Derivate des N-methyl-substituierten Pyrrols keine relevanten Besonderheiten erkennen lassen (z.B. ist $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}-\text{C}_4\text{H}_3\text{NCH}_3]_2$ mit der homologen, bereits beschriebenen Galliumverbindung isostrukturell [3,4]), findet man in der Reihe der 2,3,4,5-Tetramethylpyrrolide signifikante Unterschiede. So kann das einfache Syntheseverfahren zur Darstellung von Dimethylindiumtetramethylpyrrolid [3] – trotz der höheren Reaktivität von $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ oder gar $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ – nicht auf die leichten Homologen übertragen werden. Zwar läßt sich $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}-\text{N}(\text{CCH}_3)_4$ nach der “Salzmethode” [3] erhalten, bringt man aber (wie üblich) das in situ, durch Umsetzung von Lithiumbutanid mit Tetramethylpyrrol gewonnene

Lithiumpyrrolid mit der stöchiometrischen Menge an Dimethylaluminiumchlorid in benzolischer Suspension zur Reaktion, resultiert nach 8-stündigem Rühren bei Raumtemperatur und nach Abtrennen des aus LiCl bestehenden Rückstandes eine klare Lösung schwach gelber Farbe, aus welcher nach Einengen bei 4–6°C farblose Plättchen oder kleine Quader auskristallisieren. (Ausbeute ca. 65%). Diese sind überaus empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, lösen sich in Benzol oder Toluol erstaunlich gut und zersetzen sich unter partieller Verflüssigung und zunehmender Gelbbraunverfärbung zwischen 155–180°C. Sie enthalten auf zwei Äquivalente des eigentlich erwarteten Pyrrolids $(\text{CH}_3)_2\text{Al}-\text{N}(\text{CCH}_3)_4$ zusätzlich ein Äquivalent LiCl , welches nicht etwa Bestandteil einer zufällig idealen 2:1 Mischung, sondern nach Aussage der kryoskopischen Molmassenbestimmung in Benzol und des Massenspektrums Komponente einer Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}-\text{N}(\text{CCH}_3)_4]_2\text{ClLi}$ ist.

Weder der Molekülpeak M^+ bei $m/e = 400$ (der allerdings auf Grund seiner sehr geringen relativen Intensität von nur 0,5% keine auswertbare Isotopenaufspaltung zeigt) noch Fragmente, wie $[\text{M} - \text{CH}_3\text{AlCl}]^+$ ($m/e = 322$; 1,5%), $[(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}]^+$ (92; 2,4%) oder $[\text{CH}_3\text{AlCl}]^+$ (77; 6,5%) sind mit einer Mischung aus LiCl und $(\text{CH}_3)_2\text{Al}-\text{N}(\text{CCH}_3)_4$ zu vereinbaren, selbst wenn die weitaus intensivsten Peaks dem erwarteten Dimethylaluminiumpyrrolid ($m/e = 179$; 100%) und seinen um Methylgruppen verarmten Fragmenten angehören.

Die nachfolgend gelisteten, in C_6D_6 gemessenen Werte der chemischen Verschiebungen δ (in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren sind ohne strukturbestimmte Auffälligkeiten: δ ^1H (TMS): –0.09 (s, CH_3Al); 1.54 (s, $\text{CH}_3^{3,4}$); 2.03 (s, $\text{CH}_3^{2,5}$)
 δ ^{13}C (TMS): –3.79 (q, CH_3Al ; $^1J = 112.9$); 8.92 (q, $\text{CH}_3^{3,4}$; $^1J = 125.9$); 13.02 (q, $\text{CH}_3^{2,5}$; $^1J = 127.2$); 117.03 ($\text{C}^{3,4}$); 129.84 ($\text{C}^{2,5}$).

Dagegen deutet das einfache Signal im ^7Li -Kernresonanzspektrum bei –13.85 ppm (gegen LiCl) eine drastische Abschirmung des Lithiumatoms an, wie sie in gleicher Größenordnung nur bei einigen Trimethylsilyl-substituierten Cyclopentadienkomplexen dieses Elements beobachtet worden ist [5].

Correspondence to: Dr. J. Weidlein.

Schließlich liefert auch das Schwingungsspektrum Beweise für den molekularen Charakter und für ein ungewöhnliches Strukturprinzip der Verbindung. Beim Vergleich mit den Spektren des Dimethylgallium- sowie Dimethylindiumtetramethylpyrrolids [3,4] sind zwei wichtige Unterschiede hervorzuheben: ein intensives IR/Raman-Bandenpaar knapp unterhalb 300 Wellenzahlen sowie eine ebenfalls starke und breite Absorption bei *ca.* 506 cm^{-1} , die kein Ramanpendant besitzt. Letztere ist geradezu charakteristisch für reine und auch Ring-substituierte Lithiumcyclopentadienide (mit und ohne Lithium-ständige Lewisbasen, wie THF, TMEDA u.a.), wogegen eine Absorption vergleichbarer Intensität und Bandenstruktur in den Spektren der entsprechenden Natrium- oder Kaliumcyclopentadienide fehlt [6]. Wir ordnen sie daher in unserem Beispiel einer Li-(NC₄)Ring Schwingung zu, womit zumindest einer der beiden Pyrrolringe des Moleküls in gleicher Weise vom Lithium beansprucht sein muß, wie dies bei den Cyclopentadienderivaten der Fall ist. Da die gute Löslichkeit unserer Verbindung in unpolaren Lösungsmitteln einer salzartigen Struktur widerspricht, muß auch das Chloratom mehr oder minder kovalent gebunden sein. Dafür bietet sich eine Al-Cl-Al Brücke an, die das Bandenpaar bei 300 cm^{-1} und den "Zusammenhalt" der zwei Dimethylaluminiumpyrrolideinheiten erklärt.

Das neue Produkt muß somit in einer Folgereaktion der primär gebildeten Verbindungen (CH₃)₂Al-N(CCH₃)₄ und LiCl entstanden sein. Bei vergleichbaren Synthesen nach der Salzmethode haben wir solche ausbeutemindernden Weiterreaktionen häufiger postuliert, dabei aber stets nur mit salzartigen, d.h. schwerlöslichen Produkten des wohlbekanntesten Typs [R₂M^{III}XCl]⁻ Li⁺ gerechnet. Hier deuten dagegen analytische wie spektroskopische Ergebnisse eine ungewöhnliche Molekülstruktur an, welche durch die Kristallstrukturuntersuchung bestätigt werden soll.

Stark verwachsene Kristalle mäßiger Qualität fielen beim Auskristallisieren aus kaltem Toluol (*ca.* 0°C) an, doch konnte durch Schneiden unter Nujol ein für die Strukturanalyse geeignetes Bruchstück (0.25 × 0.25 × 0.1 mm) abgetrennt und in eine Glaskapillare eingeschmolzen werden.

Die Titelverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n (C_{2h}⁵, Nr. 14 [7]) mit den durch Optimierung der Winkelwerte 2θ, ω und χ von 35 ausgesuchten Reflexen (20° ≤ 2θ ≤ 30°) und deren Verfeinerung ermittelten Gitterparametern: *a* 1049.7(1); *b* 1271.4(2); *c* 1796.3(2) pm und β 98.85(1)° (*V* 2368.9(5) · 10⁶ pm³; *Z* = 4; ρ_{röntg.} = 1.124 g · cm⁻³). An einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ wurden im Bereich von 3° ≤ 2θ ≤ 50° (0 ≤ *h* ≤ 12, 0 ≤ *k* ≤ 15, -21 ≤ *l* ≤ 21) 4178 unabhängige Reflexe gemessen, von

TABELLE 1. Bindungs- und Kontaktabstände (in pm) sowie Bindungswinkel (°)

Al1-Cl	233.8(1)	Al2-Cl	233.2(1)
Al1-CO1	193.8(5)	Al2-CO3	195.0(6)
Al1-CO2	194.8(6)	Al2-CO4	194.7(6)
Al1-N1	190.6(3)	Al2-N2	190.5(3)
N1-C1	139.5(4)	N2-C5	138.7(4)
C1-C2	138.1(4)	C5-C6	138.3(5)
C2-C3	143.3(5)	C6-C7	141.9(5)
C3-C4	137.5(5)	C7-C8	137.8(5)
C4-N1	140.3(4)	C8-N1	140.1(4)
Li...N1	219.2(6)	Li...N2	224.2(7)
Li...C1	223.4(7)	Li...C5	229.0(7)
Li...C2	231.5(7)	Li...C6	232.9(7)
Li...C3	233.6(7)	Li...C7	229.4(6)
Li...C4	226.0(7)	Li...C8	225.1(7)
Al1-Cl-Al2	118.7(1)	CO3-Al2-CO4	116.5(3)
CO1-Al1-CO2	115.6(2)	N2-Al2-Cl	101.0(1)
N1-Al1-Cl	100.9(1)	CO4-Al2-Cl	103.1(2)
CO1-Al1-Cl	101.6(2)	CO3-Al2-Cl	103.6(2)
CO2-Al1-Cl	105.9(2)	Al2-N2-C5	128.5(2)
Al1-N1-C1	128.8(2)	Al2-N2-C8	124.7(2)
Al1-N1-C4	124.6(2)	CO3-Al2-N2	116.9(2)
CO1-Al1-N1	114.2(2)	CO4-Al2-N2	112.7(2)
CO2-Al1-N1	115.8(2)	C3...Li...C7	112.6(2)
C1...Li...C5	120.6(3)	C4...Li...C8	117.0(3)
C2...Li...C6	114.4(3)	N1...Li...N2	120.4(3)

denen 3270 ($F > 4\sigma(F)$) als beobachtet gewertet wurden (*ca.* -100°C, Mo-Kα, Graphitmonochromator, Wyckoff-Scan). Die Lagen aller schweren Nicht-Wasserstoffatome waren über "direkte Methoden" zugänglich; die Ortsparameter des Lithiums sind aus Differenz-Fouriersynthesen ermittelt worden. Schließlich wurden die Wasserstofflagen zunächst unter Vorgabe idealer Geometrie und mit C-H Bindungslängen von 96 pm berechnet, mit dem "riding" Modell verfeinert ($R = 0.059$) und abschließend mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerungen einbezogen ($R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0.049$; kleinste Fehlerquadratsumme, volle Matrix, 379 Parameter, SHELXTL PLUS Programmsystem [8], Vax-Station 3200). Wichtige Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 1 aufgelistet, die Nomenklatur der Atome ist in Abb. 1 gegeben, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abb. 2 veranschaulicht. Für weitere Details der Strukturanalyse sei auf [9] verwiesen.

Im Gegensatz zu den bisher röntgenographisch charakterisierten "π-Assoziaten" [2a,2b,3] sind hier die beiden Dimethylaluminiumpyrrolide einer Einheit nicht gegensinnig (d.h. zentrosymmetrisch) sondern gleichsinnig, fast deckungsgleich zueinander orientiert. Die beiden Pyrrolringe sind planar; mit Abweichungen von durchweg weniger als 1 pm befinden sich auch die Kohlenstoffatome der Ring-Methylgruppen wie auch die Aluminiumatome in den zugehörigen Ringebenen,

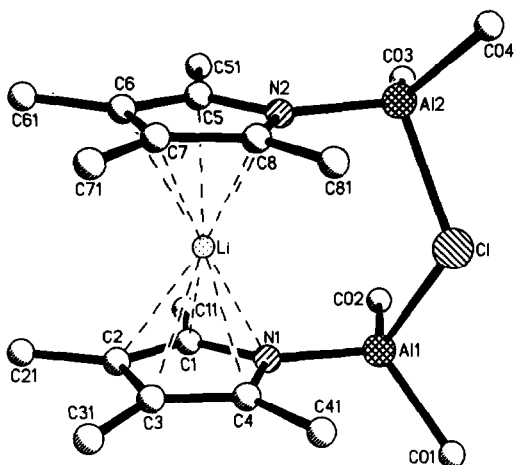


Abb. 1. Molekülstruktur von $[(\text{CH}_3\text{C})_4\text{N}-(\text{CH}_3)_2\text{Al}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Al}(\text{CH}_3)_2-\text{N}(\text{CCH}_3)_4]\text{Li}$.

welche ihrerseits schwach (*ca.* 2.2°) gegeneinander geneigt sind. Bezüglich dieser Ebenen der heterocyclischen Ringe sind die Ebenen C01–Al1–C02 bzw. C03–Al2–C04 gegensinnig um $47.9 \pm 0.1^\circ$ abgelenkt. Die Verknüpfung der beiden Pyrrolidmoleküle bewirkt einmal eine im Rahmen der Genauigkeit symmetrische Al1–Cl–Al2 Brücke, deren Bindungslängen mit 233.5 pm (Mittelwert) gegenüber den entsprechenden Bindungen in Al_2Cl_6 bzw. $[(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}]_2$ [10] nur um 8 bzw. 3 pm aufgeweitet sind, die aber einen um mehr als 25° größeren Valenzwinkel besitzt. Die fast optimal erscheinende, trigonal-pyramidale Koordination der beiden Al-Atome (s. Abb. 1) wird aber dadurch erreicht, daß die Ebene der drei Brückenatome mit der "Hauptebene" des Restmoleküls (Al1–N1 \cdots N2–Al2) einen Winkel von *ca.* 116.3° einschließt.

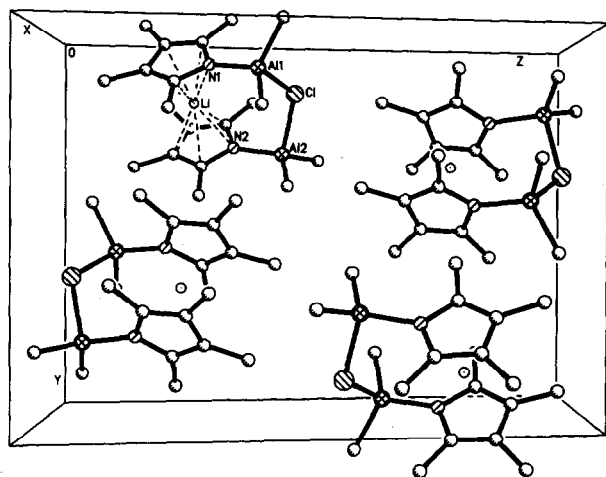


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

Das weitaus interessantere Strukturdetail betrifft den Einbau des Lithiums. Es ist nicht exakt zwischen den Pyrrolringen fixiert, was am deutlichsten in den unterschiedlichen Kontaktabständen zu den Heteroatomen ($\text{Li}\cdots\text{N1}$ 219.2 und $\text{Li}\cdots\text{N2}$ 224.2 pm), aber auch in den Distanzen zu den rechnerisch bestimmten Zentren der Pyrrolringe ($\text{Li}\cdots\text{Z1}$ 193.2 und $\text{Li}\cdots\text{Z2}$ 194.9 pm) zum Ausdruck kommt. Schließlich spiegelt sich die Asymmetrie der Li-Koordination auch in etwas verschiedenen $\text{Li}\cdots\text{C}$ Kontaktabständen (im Mittel 228.6 pm zum N1-Ring und 229.1 pm zum N2-Ring) sowie in der Nichtlinearität der $\text{Z1}\cdots\text{Li}\cdots\text{Z2}$ "Bindung" (174.2°) wider. Dennoch kann hier von einem sandwichartig koordinierten Lithium gesprochen werden, wobei – in Analogie zu Cyclopentadieniden dieses Alkalimetalls [5,11] – die Pyrrolringe als dreizählige Liganden zu werten sind. Da die $\text{Li}\cdots\text{Z}$ Distanzen bei den Cyclopentadienderivaten in Abhängigkeit von den Koordinationsverhältnissen des Zentralatoms und der Sperrigkeit der an den C_5 -Ring gebundenen Reste etwa zwischen 180 (KZ 4) und 200 pm (KZ 5) variieren [5], liegen die $\text{Li}\cdots\text{Z}$ Abstände unseres Pyrrolids mit 194 ± 1 pm an der untersten Grenze der für 6fach koordinierte η^5 -Lithiumkomplexe zu erwartenden Werte.

Auf der Basis der als "Cyclopentadienkugel" bezeichneten Modellvorstellung [6] ist für baselfreies LiC_5H_5 eine lineare oder nur wenig gewinkelte Kettenstruktur mit einer alternierenden Folge von Li-Atomen und C_5H_5 -Ringen sowie $\text{Li}\cdots\text{Z}$ Abständen von *ca.* 195 pm vorgeschlagen worden. Unser Sandwichkomplex mit Pyrrolringen entspricht im Grunde einem Ausschnitt aus dieser postulierten Kettenstruktur.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 K. Locke, J. Weidlein, F. Scholz, N. Bouanah, N. Brianese, P. Zanella und Y. Gao, *J. Organomet. Chem.*, 420 (1991) 1.
- 2 (a) H.-D. Hausen, K. Locke und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1992) C1; (b) M. Porchia, F. Benetollo, N. Brianese, G. Rossetto, P. Zanella und G. Bombieri, *J. Organomet. Chem.*, 424 (1992) 1; (c) H.-D. Hausen, K. Locke und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 429 (1992) C27.
- 3 J. Tödtmann, W. Schwarz, J. Weidlein und A. Haaland, *Z. Naturforsch., Teil B*, 48 (1993) 1437.
- 4 H.-D. Hausen und J. Tödtmann, unveröffentlicht.
- 5 P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl und W. Saak, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1959.
- 6 A. Hammel, *Dissertation*, Universität Stuttgart, 1989.

- 7 T. Hahn (ed.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1983.
- 8 Siemens Analytical X-Ray Instruments, SHELXTL PLUS, Release 3.4, January 1989.
- 9 Alle Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57781, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 10 A. Haaland, in G.H. Robinson (Hrsg.), *Organoaluminium Coordination Chemistry*, VCH Publishers, Weinheim, 1993.
- 11 M.F. Lappert, A. Singh, L.M. Engelhardt und A.H. White, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 271; A. Hammel, W. Schwarz und J. Weidlein, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 46 (1990) 2337, und die dort gegebene Literatur.