

ÜBER METALL-ALKYL- UND -ARYL-VERBINDUNGEN

XVII*. DIE KRISTALLSTRUKTUR DES KALIUMHYDRIDOTRIMETHYL-ALUMINATS, $K[AlH(CH_3)_3]$

GÜNTHER HENCKEN und ERWIN WEISS**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6, 2 Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 27. Dezember 1973)

Summary

$K[AlH(CH_3)_3]$ is formed by decomposition of $K[Al(CH_3)_3SiH_3]$ in diethyl ether. The compound crystallizes in the orthorhombic space group *Cmca* with the lattice parameters $a = 9.647$, $b = 17.332$, $c = 7.711$ Å. There are eight formula units in the unit cell. Analogously to $K[Al(CH_3)_4]$ the hydrido compound contains isolated anions with a tetrahedral coordination of aluminium by hydrogen and three methyl groups.

Zusammenfassung

$K[AlH(CH_3)_3]$ bildet sich bei der Zersetzung von $K[Al(CH_3)_3SiH_3]$ in Diäthyläther. Die Verbindung kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe *Cmca* mit den Zellkonstanten $a = 9.647$, $b = 17.332$, $c = 7.711$ Å. Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten. Analog zu $K[Al(CH_3)_4]$ enthält der Hydridokomplex isolierte Anionen, in denen das Aluminium tetraedrisch von Wasserstoff und drei Methylgruppen koordiniert ist.

Darstellung und Strukturbestimmung

Bei dem Versuch, den gemischten Aluminiumkomplex $K[Al(CH_3)_3SiH_3]$ durch Umsetzung von Trimethylaluminium, $[(CH_3)_3Al]_2$, mit Silylkalium, SiH_3K , zu erhalten, entstanden nach dem Umkristallisieren eines gelben Reaktionsprodukts aus Diäthyläther farblose, quaderförmige Kristalle der Zusammensetzung $K[AlH(CH_3)_3]$. Wir vermuten, dass eine Zersetzung des Primärprodukts

* Für XVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Anfragen bitte an Dr. E. Weiss.

unter Abspaltung von Polysilen nach folgender Reaktionsgleichung erfolgte:



Die Darstellung von Kaliumhydridotrimethylaluminat aus Trimethylaluminium und Kaliumhydrid wurde bereits früher [3] beschrieben.

Die Strukturbestimmung erfolgte an einem nahezu würfelförmigen Einkristall (Kantenlängen ca. 0.3 mm) mit Hilfe eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers der Firma Hilger und Watts. Mit Mo-Strahlung wurden 695 unabhängige Reflexe bis zu einem Winkel von $\theta = 39^\circ$ registriert. Die Abmessungen der rhombischen Elementarzelle betragen $a = 9.647(8)$, $b = 17.332(4)$, $c = 7.711(2)$ Å, Zellvolumen $V = 1289.4$ Å³, $d_{\text{röntg.}} = 1.15$ g·cm⁻³. Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten.

Da die Strukturbestimmung über eine dreidimensionale Patterson-Synthese Schwierigkeiten bereitete, wurden zur Lösung Direktmethoden eingesetzt*. Von den beiden aus den Auslöschungen möglichen Raumgruppen *Cmca* und *Aba2* konnte auf Grund einer *E*-Wert-Statistik die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe *Aba2* ausgeschlossen werden. Die Berechnung einer *E*-Map** lieferte zunächst zwei Strukturvorschläge, von denen sich einer über eine dreidimensionale Fourier-Synthese und LSQ-Rechnungen verfeinern liess. Dabei wurde die Summe von $w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimalisiert, wobei sich w aus der Statistik der Impulszählung ergibt.

TABELLE 1a

ATOMPARAMETER UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DES K[AlH(CH₃)₃]
(Standardabweichungen in Klammern)

	x	y	z	$\beta(A^2)$
K	0.0	0.1539(1)	0.6174(2)	2.69
Al	0.0	0.1322(1)	0.1309(2)	1.51
C(1)	0.0	0.0322(3)	0.2597(10)	2.71
C(2)	0.1766(5)	0.1422(2)	0.0009(7)	2.60
HYD	0.0	0.211 (3)	0.268 (8)	10.0
H(1)	0.0	0.432 (7)	0.675 (15)	10.0
H(2)	0.070 (7)	0.485 (4)	0.799 (10)	10.0
H(3)	0.190 (10)	0.104 (5)	0.949 (11)	10.0
H(4)	0.189 (9)	0.187 (5)	0.947 (12)	10.0
H(5)	0.154 (9)	0.195 (4)	0.955 (10)	10.0

TABELLE 1b

ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DES K[AlH(CH₃)₃], $\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$

$\beta_{ij} \cdot 10^5$	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
K	1097(28)	260(5)	769(20)	33(11)	0	0
Al	705(31)	139(6)	559(23)	11(12)	0	0
C(1)	1239(137)	225(22)	118(98)	5(5)	0	0
C(2)	1295(91)	309(18)	802(60)	30(33)	239(71)	-22(2)

* Umwandlung von F-Werten in E-Werte mit Rechenprogramm FAME von R.B.K. Dewar und A. Stone, Chicago, 1968.

** Rechenprogramm MULTAN von P. Main, M. Woolfson und G. Germain, Orsay, 1970, wegen Einzelheiten vgl. Ref. 4.

Nachdem über eine Differenz-Fourier-Synthese auch die Wasserstofflagen bestimmt waren, konnte in einer abschliessenden Verfeinerungsrechnung mit gewichteten Strukturparametern und anisotropen Temperaturfaktoren ein R -Wert von 0.072 erreicht werden.

In Tabelle 1 sind die erhaltenen Atomparameter mit ihren Temperaturfaktoren zusammengestellt.

Beschreibung der Struktur

Figur 1 zeigt die Anordnung der Atome in der Elementarzelle. Die Bindungsabstände und Valenzwinkel sind in Tabelle 2 aufgeführt.

$K[AlH(CH_3)_3]$ bildet analog zu $K[Al(CH_3)_4]$ [2] isolierte Anionen, in denen das Aluminium pseudotetraedrisch von Wasserstoff und drei Methylgruppen umgeben ist. Die Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel sind gering. Die Winkel zwischen den Methyl-C-Atomen und dem zentralen Aluminiumatom betragen 109.2° (0.3°) (C(1)—Al—C(2)) bzw. 117.6° (0.2°) (C(2)—Al—C(2)). Die Winkel C(1)—Al—H und C(2)—Al—H konnten nur mit geringerer Genauigkeit zu 112.4° (2.0) bzw. 104.1° (2.0) bestimmt werden, desgleichen der Al—H-Abstand ($1.730(57)$ Å). Letzterer stimmt jedoch gut mit dem an polymerem Aluminiumhydrid $(AlH_3)_n$ gefundenen Wert (1.72 Å) überein [5]. Gute Übereinstimmung herrscht auch zwischen den Al—C-Abständen in $K[AlH(CH_3)_3]$ einerseits ($1.998(6)$ und $1.991(5)$ Å) und den entsprechenden

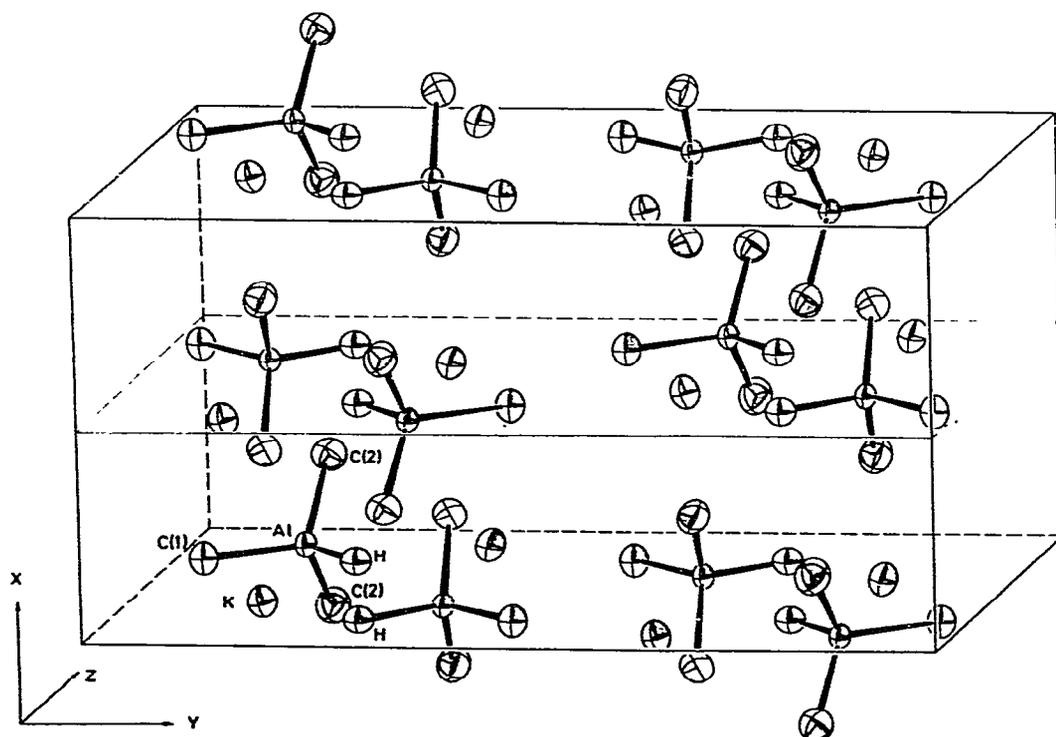


Fig. 1. Elementarzelle des $K[AlH(CH_3)_3]$.

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND VALENZWINKEL VON $K[AlH(CH_3)_3]$
(Standardabweichungen in Klammern)

K—Al(1)	3.770(2)
K—Al(2)	3.976(2)
Al—C(1)	1.998(6)
Al—C(2)	1.991(5)
C(1)—C(2)	3.252(7)
Al—Al	5.008(3)
K—HYD ₁	2.613(55)
K—HYD ₂	2.870(60)
K—C(1)	3.472(7)
C(1)—H(1)	0.904(117)
C(1)—H(2)	0.796(72)
C(2)—H(3)	0.780(80)
C(2)—H(4)	0.888(86)
C(2)—H(5)	0.995(65)
Al—HYD	1.730(57)
C(1)—Al—C(2)	109.22°(0.28°)
C(2)—Al—C(2)	117.64°(0.24°)
H—Al—C(2)	104.10°(2.05°)
H—Al—C(1)	112.44°(2.06°)

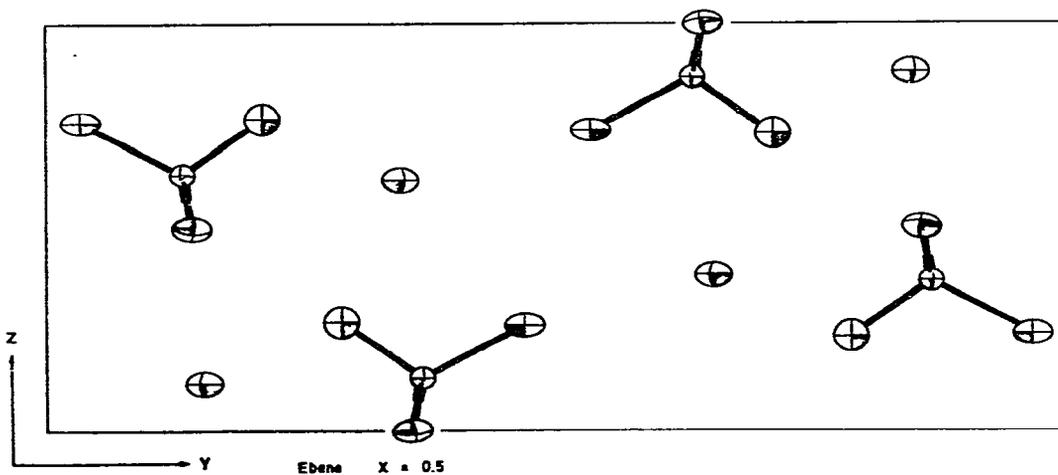
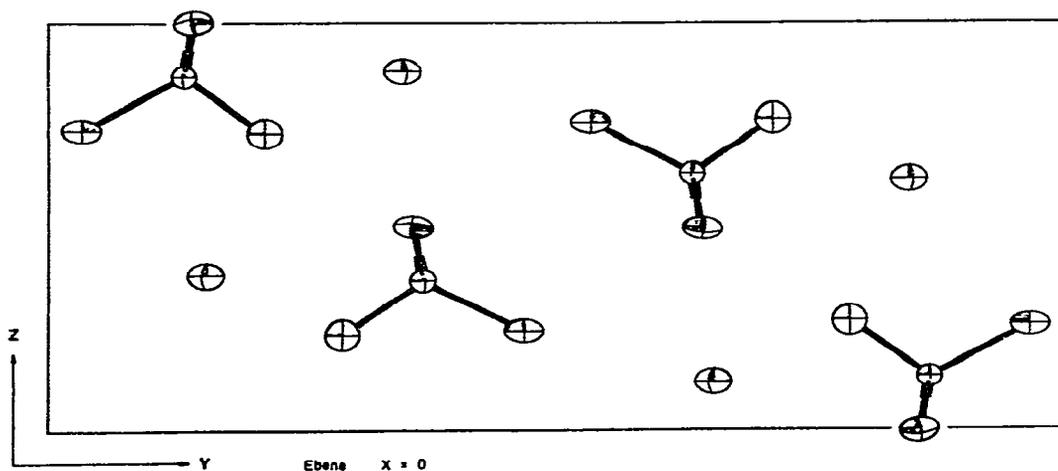


Fig. 2. $K[AlH(CH_3)_3]$ Belegung der (100)-Ebenen in $x = 0$ und $x = 1/2$.

Werten für $K[Al(CH_3)_4]$ (1.95 Å) bzw. $[(CH_3)_3Al]_2$ ($Al-C_{endst.}$: 1.99 Å) [6] andererseits.

Hinsichtlich der Anordnung der tetraedrischen Anionen zu den Kaliumionen ist eine Strukturverwandtschaft zum $K[Al(CH_3)_4]$ gegeben. Dies wird auch aus einem Vergleich der Elementarzellenabmessungen beider Komplexe deutlich. $K[AlH(CH_3)_3]$: $a = 9.647$, $b = 17.332$, $c = 7.711$ Å; $K[Al(CH_3)_4]$: $a = 9.682$, $b = 9.682$, $c = 7.905$ Å. In beiden Verbindungen sind parallel zur c -Achse Ketten erkennbar, in denen Kalium- und Aluminat-Ionen alternieren ($K-Al$: 3.770 bzw. 3.976 Å). Diese Ionen liegen auf Schichten senkrecht zur a -Achse im Abstand $a/2$ zueinander. In Fig. 2 sind zwei der in $x = 0$ und $x = 1/2$ gelegenen Schichten dargestellt, auf denen alle Al-, K- und Hydrid-H-Atome sowie die C(1)-Atome zu liegen kommen. Die C(2)-Atome liegen paarweise spiegelbildlich oberhalb und unterhalb dieser Schichten.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in N_2 -Atmosphäre ausgeführt.

Zu einer Lösung von $[(CH_3)_3Al]_2$ (3.5 mMol) in ca. 50 ml Diäthyläther wurde unter Rühren eine Lösung von SiH_3K [7, 8] (7 mMol) in ca. 50 ml Monoglyme gegeben. Innerhalb von zwei Stunden fiel ein feinkristalliner, hellgelber Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und in ein Doppel-Schlenkrohr überführt, dessen beide Schenkel über eine G3-Fritte verbunden waren. Nach Zugabe von ca. 80 ml Diäthyläther wurde die gesättigte Lösung in den anderen Schenkel filtriert und das Gefäß abgeschmolzen. Sodann wurde durch Kühlen innerhalb von drei Tagen das Lösungsmittel wieder in den ersten Schenkel zurückkondensiert, wobei sich farblose bis zu 3 mm grosse Kristalle abschieden, die zur Untersuchung gelangten. Daneben bildete sich ein amorpher, hellgelber Niederschlag, in dem ausser Silizium weder Kalium noch Aluminium nachgewiesen werden konnte.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung eines Einkristalldiffraktometers, dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel und Herrn J. Schulze für technische Unterstützung, besonders bei der Herstellung der Zeichnungen.

Literatur

- 1 K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 25.
- 2 R. Wolfrum, G. Sauer mann und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 27.
- 3 L.I. Zakharin und V.V. Gavrilenko, *J. Gen. Chem. USSR*, 32 (1967) 689.
- 4 G. Hencken, Dissertation Universität Hamburg, 1972.
- 5 J.W. Turley und H.W. Rinn, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 18.
- 6 P.H. Lewis und R.E. Rundle, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 986.
- 7 E. Amberger, R. Römer und A. Layer, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 417.
- 8 E. Weiss, G. Hencken und H. Kühr, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2868.