

DIAZIDOKOMPLEXE VON ALUMINIUM UND GALLIUM DES TYP $[(\text{CH}_3)_2\text{M}(\text{N}_3)_2]^-$ UND IHRE ADDUKTE MIT TRIMETHYLALUMINIUM, TRIMETHYLGALLIUM UND DIMETHYLMAGNESIUM

KURT DEHNICKE und NORBERT RÖDER

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 12. August 1974)

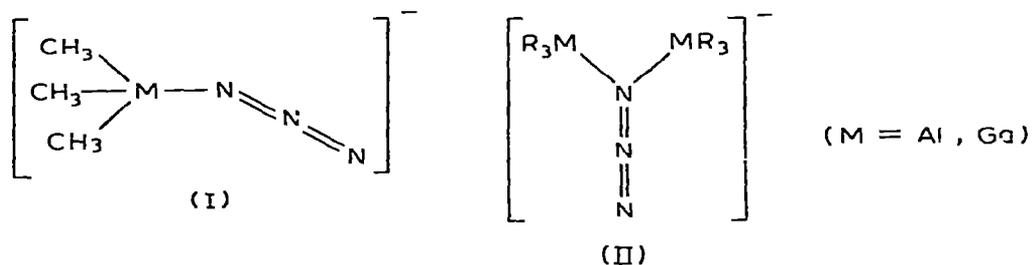
Summary

Preparation, some properties and the vibrational spectra of dimethyldiazido-aluminates and -gallates $[\text{Me}_2\text{M}(\text{N}_3)_2]^-$ and their addition products with Me_3Al , Me_3Ga and Me_2Mg are described.

Zusammenfassung

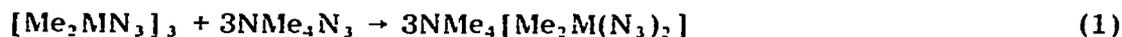
Darstellung, einige Eigenschaften und die Schwingungsspektren der Dimethyl-diazido-aluminate und -gallate $[\text{Me}_2\text{M}(\text{N}_3)_2]^-$ und ihrer Addukte mit Me_3Al , Me_3Ga und Me_2Mg werden beschrieben.

Die Kenntnis stabiler Komplexe des Azidions mit metallorganischen Akzeptormolekülen von Aluminium und Gallium, denen die schwingungsspektroskopisch [1, 2] und z.T. kristallographisch [3] gesicherten Strukturen I und II zukommen, veranlasste uns, auch die Darstellung von Diazidokomplexen des Typs $[(\text{CH}_3)_2\text{M}(\text{N}_3)_2]^-$ zu versuchen. Es erschien zudem die Frage von Interesse, ob und in welchem Ausmass die Azidogruppen dieser Komplexe als Elektronendonatoren zu weiteren Reaktionen mit geeigneten Elektronenmangelverbindungen befähigt sind.



I. Diazodokomplexe

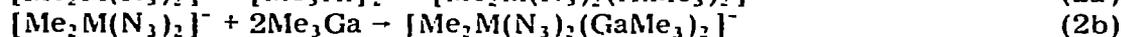
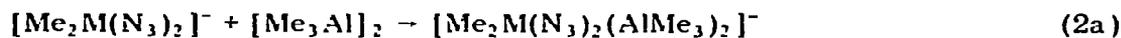
Wir erhielten die Dimethyl-diazidometall-Komplexe von Aluminium und Gallium gemäss Reaktion 1 durch Schmelzen der trimeren Dimethylmetallazide [4, 5, 6] mit Tetramethylammoniumazid.



Zur Darstellung der Galliumverbindung empfiehlt es sich, zur Förderung des Reaktionsablaufes Toluol zuzusetzen. Die Diazidokomplexe bilden glasartig erstarrende Präparate [Fp $\sim 50^\circ\text{C}$], die weder beim Erhitzen noch bei mechanischer Beanspruchung Explosionseigenschaften aufweisen. Dagegen sind die Komplexe gegen Feuchtigkeit und Luftsauerstoff extrem empfindlich. Sie sind thermisch erstaunlich stabil: Bis 230°C konnten wir keine Zersetzungsreaktionen beobachten.

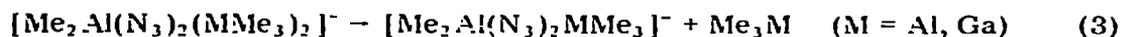
II. Addukte der Diazidokomplexe

Sowohl das Dimethyl-diazidoaluminat als auch das Dimethyl-diazidogallat sind befähigt, mit überschüssigem Trimethylaluminium bzw. Trimethylgallium unter Adduktbildung zu reagieren, wobei sich auch die gemischten Typen isolieren lassen (Gl. 2a und 2b):

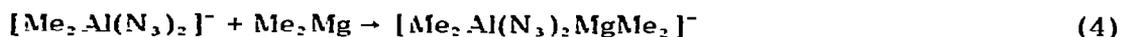


(M = Al, Ga)

Durch thermischen Abbau dieser Addukte im Hochvakuum lassen sich bei Dimethyl-diazidoaluminat die Addukte mit Me_3Al und Me_3Ga im Molverhältnis 1/1 erhalten (Gl. 3).



Gemäss Gl. 4 ist durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von Dimethylmagnesium auf Dimethyl-diazidoaluminat ein Addukt im Molverhältnis 1/1 zugänglich.



Sämtliche nach den Reaktionen 2-3 erhaltenen Addukte stellen weisse, sauerstoff- und wasserdampfempfindliche, niedrigschmelzende Festkörper dar. Demgegenüber lässt sich für das Me_2Mg -Addukt kein Schmelzpunkt beobachten.

Aufgrund der Schwingungsspektren (s. Abschnitt III) sowie unter Berücksichtigung des strukturellen Verhaltens der Azidogruppe in zahlreichen metallorganischen Komplexen, wonach eine Donatorfunktion der N_3 -Gruppe ausschliesslich mittels des α -N-Atoms erfolgt [1-9], lassen sich für die hier dargestellten Addukte die plausiblen Strukturvorschläge I-III erstellen.

Der Strukturvorschlag III bedingt für die Aluminiumatome des komplexen Anions $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2\text{AlMe}_3]^-$ trigonal-bipyramidale Umgebung mit den α -N-Atomen der Azidogruppe in axialer und äquatorialer Position. Die Assoziation des polymeren Anions käme dann über eine mehr oder weniger gestreckte

TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTREN (cm^{-1} , Intensität a) VON $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]$ UND $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]$

$[\text{Me}_4\text{N}][\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]$		$[\text{Me}_4\text{N}][\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
3440 m-st		3380 st		$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) + \nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$
3040 m-st	3038 s	3040 st	3038 m	$\nu(\text{CH}_3)[\text{Me}_4\text{N}^+]$
	2980 s		2981 m	} $\nu(\text{CH}_3)$
2930 st	2926 m	2962 st	2959 m	
2896 st	2894 m	2924 st	2920 m	
2824 m-st	2822 s		2810 ss	
2581 ss		2593 ss		} $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$
2481 ss		2492 ss		
2358 ss		2365 ss		
2122 sst	2113 s	2091 sst	2972 ss	
2093 sst	2088 s	2062 sst	2059 ss	
1488 st		1488 st		} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1451 m-st	1449 m	1454 m-st	1450 m	
1420 m-st	1418 ss	1420 m-st	1405 s	} $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$
1367 st	1359 m	1346 st	1340 m	
1290 (Sch)	1282 ss	1295 st	1291 s	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$
1187 st	1183 m	1200 st	1195 m-st	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)[\text{Me}_4\text{N}^+]$
		1086 ss		
1056 s		1070 ss		
		1031 ss		
950 st	947 m-st	951 sst	942 m-st	$\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)$
	749 st		749 st	$\nu_{\text{s}}(\text{NC}_4)$
714 (Sch)		737 st		} $\rho(\text{CH}_3)$
		701 s		
675 st	674 ss			} $\rho(\text{CH}_3), \nu_{\text{as}}(\text{AlC}_2), \delta(\text{N}_3)$
		662 m-st		
608 m-st		614 m		$\delta(\text{N}_3)$
		589 st	580 m	$\gamma(\text{N}_3)$
575 st	572 m-st			$\nu_{\text{as}}(\text{GaC}_2)$
		544 st	540 sst	$\nu_{\text{s}}(\text{AlC}_2)$
513 m		473 ss		$\nu_{\text{s}}(\text{GaC}_2)$
		460 s	451 m	$\delta_{\text{s}}(\text{NC}_4)$
457 (Sch)				$\nu_{\text{s}}(\text{AlN}_2)$
441 m-st	439 sst			$\nu_{\text{as}}(\text{AlN}_2), \delta_{\text{s}}(\text{NC}_4)$
	368 ss	381 sst	371 st	$\nu_{\text{s}}(\text{GaN}_2)$
		349 sst		$\nu_{\text{as}}(\text{GaN}_2)$

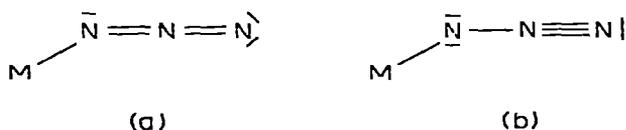
^a sst, sehr stark; st, stark; m, mittel; s, schwach; ss, sehr schwach; (Sch), Schulter.

Für die Komplexe $[\text{Me}_2\text{M}(\text{N}_3)_2]^-$ kommt als höchstmögliche Symmetrie die Punktgruppe C_{2v} in Betracht, für die mit Ausnahme der nur Raman-aktiven Schwingungen der Rasse A_2 , die zudem erfahrungsgemäss nur sehr geringe Intensität haben, kein Alternativerbot gilt. Von den Valenzschwingungen interessieren besonders die der N_3 -Gruppen; ihre Lage und die Beobachtbarkeit der symmetrischen N_3 -Valenzschwingungen im IR-Spektrum kennzeichnet sie als homöopolar gebundene Gruppen. In der Reihe der isoelektronischen Spezies $[\text{Me}_2\text{M}(\text{N}_3)_2]^-$ ($n = -1, 0, +1$) der Elemente $\text{M} = \text{Al}, \text{Si}, \text{P}$ bzw. $\text{M} = \text{Ga}, \text{Ge}$ (die entsprechende Arsenverbindung ist nicht bekannt), wird $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ schrittweise kurzweilig, entsprechend $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ langweilig verschoben (Tabelle 2). Dieses Ver-

TABELLE 2

	$[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ [15]	$[\text{Me}_2\text{P}(\text{N}_3)_2]^+$ [17]	$[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$	$[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{N}_3)_2]$ [16]
$\nu_{as}(\text{N}_3)$	2122, 2093	2150	2190, 2165	2091, 2062	2110
$\nu_s(\text{N}_3)$	1367, 1290		1278, 1258	1346, 1295	1282

halten entspricht einer Verschiebung des Resonanzhaushalts der Azidogruppe von (a) nach (b). Bezüglich der Frequenzlage der Al–N-Valenzschwingung (mit asymmetrischem Charakter) ergeben sich gegenüber anderen Azidokomplexen des Aluminiums vergleichbare Verhältnisse (Tabelle 3). Somit lassen sich die Al–N-Bindungen auch in dem Diazidokomplex im wesentlichen als Einfachbindungen beschreiben. Analoge Verhältnisse ergeben sich bei entsprechenden Vergleichen bei den Galliumverbindungen [2]. Vergleicht man hingegen die Frequenzlagen der Al–C-Valenzschwingungen der in Tabelle 3 zusammengestellten Komplexe, so ergibt sich, dass nur bei den Trimethylaluminiumaddukten eine Lockerung der Al–C-Bindungen als Folge der negativen Ladungen der Komplexe zu beobachten ist, während der Einfluss der negativen Ladung auf die Lage der AlC₂-Valenzschwingungen im $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ im Vergleich zum $[\text{Me}_2\text{AlN}_3]_3$ [5] nicht nennenswert ist.



B. Addukte der Diazidokomplexe mit Me_3Al , Me_3Ga und Me_2Mg

Die Tabellen 4 und 5 enthalten die gemessenen Schwingungsfrequenzen mit den Zuordnungsvorschlägen. Zusätzlich zu den unter III.A. genannten Spektren wurden zum spektroskopischen Vergleich noch die Schwingungsspektren von $[\text{Me}_3\text{Al}]_2$ [19], Me_3Ga [20, 21] und $[\text{Me}_2\text{Mg}]_\infty$ [22] herangezogen sowie die Erfahrungen aus den Spektren des Dimethylmagnesiums mit verschiedenen Elektronendonatoren genutzt [9]. Danach ergibt sich insgesamt folgendes Bild: Die mittlere Lage von $\nu_{as}(\text{N}_3)$ wird nur durch die Addition von Me_3Al und Me_2Mg deutlich kurzweilig verschoben, was einer Begünstigung der Diazoniumstruktur (b) der Azidogruppe entspricht und wohl eine Folge der Adduktbildung am α -N-Atom der Azidogruppe mit entsprechender Verstärkung

(Fortsetzung s. S. 342)

TABELLE 3

VERGLEICH CHARAKTERISTISCHER SCHWINGUNGEN EINIGER AZIDOKOMPLEXE

		$[\text{Me}_2\text{AlN}_3]_3$	$[\text{Me}_3\text{AlN}_3\text{AlMe}_3]^-$	$[\text{Me}_3\text{AlN}_3]^-$	$[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$
$\nu(\text{AlN})$	(cm^{-1})	580	424	420	441
$\nu_{as}(\text{AlC}_n)$	(cm^{-1})	682	620	609	675
$\nu_s(\text{AlC}_n)$	(cm^{-1})	580	519	513	575

TABELLE 4

SCHWINGUNGSSPEKTREN (cm^{-1} , Intensität) DER AZIDOKOMPLEXE $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2(\text{MMe}_3)_2]$, $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2\text{MMe}_3]$ UND $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2\text{MgMe}_2]$ ($\text{M} = \text{Al}$, Ga)

$[\text{Me}_4\text{N}][\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot (\text{AlMe}_3)_2]$		$[\text{Me}_4\text{N}][\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot (\text{AlMe}_3)]$		$[\text{Me}_4\text{N}][\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{GaMe}_3]$		$[\text{Me}_4\text{N}][\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{MgMe}_2]$		Zuordnung	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
3486 s		3485 m		3450 ss		3475 m			
3377 m		3370 m-st		3364 ss					
3280 ss		3282 ss							
3040 m-st	3040 m	3040 st		3040 s	3040 ss	3020 m-st			
	2980 m			3010 s					
2930 st	2930 m	2930 st		2934 m-st	2930 ss		2978 m-s		
2886 m-st	2886 m-st	2898 st		2890 m-st	2888 m	2000 st	2961 s		
2820 m-st	2823 m	2820 st		2820 (Sch)	2828 s	2875 st			
		2056 ss				2800 m-st			
		2608 ss				2800 m-st	2810 s		
2680 ss		2690 s		2657 s		2730 (Sch)			
2608 m		2626 m							
2426 ss		2490 m		2481 ss	2482 ss				
		2440 ss							
		2362 ss		2340 ss					
		2320 ss							
2150sst	2138 s	2130sst		2150 (Sch)					
		2120sst	2120 ss	2160 (Sch)		2168 sst	2169 ss		
2124sst				2102sst					
1485 st	1446 s	1486sst		2080 (Sch)		2118sst			
		1488sst		1485sst		1481sst			
1420 s		1420 st	1451 s	1418 s	1419 s				
		1420 m-st	1420 ss	1403 s					
1379 s	1300 ss	1370 m-st	1385 s	1365 s					
			1359 s						

$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) + \nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$
 $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) + \nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$

$\nu(\text{CH}_3)[\text{NMe}_3^+]$

$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$

$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$

$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)[\text{NMe}_3^+]$

$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$

1260 sl	1265 m	1287 (Sch)	1282 s	1282 s	1282 s	1258 (Sch)	1282 s	} $\nu_5(\text{N}_3)$
1103 (Sch)	1184 m-sl	1282 sst	1282 m-sl	1265 s	1249 m	1249 m		
1177 sl	1172 m-sl	1184 sst	1183 m-sl	1172 m	1150 st	1160 m	1160 m	
948 sl	945 m	1005 s	994 ss	995 ss	945 st	918 m	945 m-s	} $\nu_5(\text{CH}_3)$ } $\nu_5(\text{CH}_3)[\text{Me}]$
		940 st	940 sst	945 sst	918 m	838 m		
		913 s	948 m	945 s	838 m			
790 (Sch)	747 sl	735 (Sch)	749 m	749 m	749 m	749 m	749 m	} $\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)$ } $\nu(\text{GaCl}_3)$ } $\nu(\text{AlCl}_3), \nu_{\text{as}}(\text{AlC}_2)$ } $\nu(\text{N}_3)$ } $\delta(\text{MgCl}_3)$ } $\delta(\text{N}_3), \nu_{\text{as}}(\text{AlC}_3)$
692 sst	720 st	688 sst	680 sst	618 s	693 st	692 m-s	692 m-s	
		698 s	618 s	610 m	610 m	638 ss	638 ss	
620 st	618 ss	620 m	620 m	620 m	610 m	610 m	610 m	} $\nu_5(\text{AlC}_2)$ } $\nu_{\text{as}}(\text{GaC}_3)$ } $\nu_{\text{as}}(\text{MgC}_2)$ } $\nu_5(\text{AlC}_3)$ } $\nu_5(\text{GaC}_3)$ } $\nu_5(\text{MgC}_2)$
580 m-sl	575 m-sl	577 m	572 ss	575 s	555 (Sch)	542 m-sl	542 s	
		577 (Sch)	572 ss	575 s	542 m-sl	542 m-sl	542 s	
524 m-sl	520 sst	522 m	520 s	515 m-sl	513 s	513 s	513 s	} $\nu(\text{Al-N})$ } $\nu(\text{Mg, AlN})$ } $\nu(\text{Mg, AlN})$
443 st	460 ss	430 st	445 st	446 s	418 m	418 m	418 sst	
		430 st	445 st	446 s	418 m	392 m-s	392 m-s	
340 m-sl	315 ss	305 ss	344 ss	315 ss	322 m	322 m	385 s	} $\nu(\text{AlC}_2)$ } $\nu(\text{Mg, AlN})$
	315 ss	305 ss	290 s	290 s	322 m	322 m	385 s	

TABELLE 5

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON $[\text{Me}_3\text{N}][\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2(\text{AlMe}_3)_2]$ UND $[\text{Me}_3\text{N}][\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2(\text{GaMe}_3)_2]$

$[\text{Me}_3\text{N}][\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2(\text{AlMe}_3)_2]$		$[\text{Me}_3\text{N}][\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2(\text{GaMe}_3)_2]$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
3480 s		3350 s		$\nu_s(\text{N}_3) + \nu_{as}(\text{N}_3)$
3370 m		3040 m		
3040 (Sch)	3040 ss	3014 m		$\nu(\text{CH}_3)[\text{Me}_3\text{N}^+]$
		2960 st		$\nu(\text{CH}_3)[\text{Me}_3\text{N}^+]$
2922 st	2978 ss	2910 st	2900 ss	} $\nu(\text{CH}_3)$
2880 st	2885 s			
2816 m-st	2818 ss	2838 m-st		$2 \times \delta_{as}(\text{CH}_3)$
2501 s				$2 \times \delta_s(\text{N}_3)$
2122 sst	2120 ss	2080 sst	2120 ss	} $\nu_{as}(\text{N}_3)$
			2080 ss	
			2042 ss	
		1745 ss		
			1695 ss	
			1654 ss	
1485 sst		1600 s	1618 ss	$\delta_{as}(\text{CH}_3)[\text{Me}_3\text{N}^+]$
		1488 st		
			1449 ss	
1420 s		1420 s		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
		1398 ss	1385 ss	
1331 ss		1348 s	1355 ss	$\nu_s(\text{N}_3)$
1265 st	1263 s	1283 m-st	1280 ss	$\nu_s(\text{N}_3)$
			1225 ss	
	1192 st			
1177 st	1172 s	1202 m-st	1183 ss	$\delta_s(\text{CH}_3)[\text{Me}_3\text{N}^+]$
			1082 ss	
		1010 m-st		
945 st	943 s	948 st	946 ss	$\nu_{as}(\text{NC}_4)$
	742 m		749 m	$\nu_s(\text{NC}_4)$
		734 st		$\rho[\text{Ga}(\text{CH}_3)_3]$
720 ss		700 (Sch)		$\rho[\text{Ga}(\text{CH}_3)_2]$
692 sst				$\rho[\text{Al}(\text{CH}_3)_3] + \nu_{as}(\text{AlCl}_3)$
620 st	620 s			$\delta(\text{N}_3)$
		592 st		$\nu_{as}(\text{GaC}_2) + \delta(\text{N}_3)$
580 m-st	575 m			$\nu_{as}(\text{GaC}_2) + \nu_s(\text{AlCl}_3)$
		545 st	540 st	$\nu_{as}(\text{GaC}_3) + \nu_s(\text{GaC}_2)$
523 m-st	518 st			$\nu_s(\text{GaC}_2)$
		458 ss	452 s	$\delta(\text{NC}_4)$
445 st				$\delta(\text{NC}_4), \nu(\text{AlN})$
338 m		355 st		$\nu(\text{GaN})$
		255 ss		} $\delta(\text{GaC}_3), \delta(\text{GaC}_2)$
		234 ss		
		188 ss		

des sp^3 -Charakters dieses Donatoratoms darstellt [vergl. Strukturvorschläge I und II]. Damit lassen sich Erfahrungen bestätigen, wie sie auch beim Übergang vom $[\text{Me}_3\text{AlN}_3]^-$ zum $[\text{Me}_3\text{AlN}_3\text{AlMe}_3]^-$ beobachtet wurden [1]. Demgegenüber weisen die Addukte der Diazidokomplexe mit Me_3Ga praktisch keine Verschiebungen der N_3 -Valenzschwingungen im Vergleich zu den nichtkoordinierten Komplexen $[\text{Me}_2\text{M}(\text{N}_3)_2]^-$ auf. Eine befriedigende Erklärung für dieses auffällige Verhalten lässt sich zurzeit nicht geben, zumal beim Übergang vom Trimethylgalliumazidokomplex $[\text{Me}_3\text{GaN}_3]^-$ zum $[\text{Me}_3\text{GaN}_3\text{GaMe}_3]^-$ der erwartete Frequenzanstieg ($\sim 40 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet wird [2]. Dagegen weisen die AlCl_3 -

bzw. GaC_3 -Valenzschwingungen nach der Addition die erwartete langwellige Verschiebung vergleichbarer Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen auf. Für den aus spektroskopischen Werten gefolgerten Strukturvorschlag II des $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2\text{MgMe}_2]^-$ -Komplexes ist u.a. das Fehlen von Schwingungen verbrückender Baugruppen des Typs $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ massgeblich gewesen, wie sie im polymeren $[\text{Me}_2\text{Mg}]_\infty$ selbst [22] und in verschiedenen Donator-Akzeptorkomplexen des Dimethylmagnesiums angetroffen werden [9]. Ein gewichtiges Argument für die von uns ausschliesslich vorgeschlagenen Additionen der Lewis-Säuren Me_3Al , Me_3Ga und Me_2Mg an den α -N-Atomen der Azidogruppen sind die grossen Intensitäten der symmetrischen N_3 -Valenzschwingungen. Bei einer denkbaren γ -Addition an den Azidogruppen wäre zwar die symmetrische N_3 -Valenzschwingung ebenfalls IR-aktiv, doch sollte man in diesem Fall nur sehr geringe Intensität für $\nu_s(\text{N}_3)$ erwarten. Mit einer entsprechenden Argumentation hatten wir früher aus schwingungsspektroskopischen Daten die Struktur von $[\text{Me}_3\text{AlN}_3\text{AlMe}_3]^-$ vorgeschlagen [1], die sich kristallographisch bestätigen liess [3].

Die für $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2\text{AlMe}_3]^-$ vorgeschlagene Wechselwirkung über CH_3 -Brücken (Typ III), die zu einer pseudo-zentrosymmetrischen Struktur führt, ergibt sich insbesondere aus dem jeweils nur einfachen Auftreten von $\nu_{as}(\text{N}_3)$ und $\nu_s(\text{N}_3)$ im IR-Spektrum, die sich somit als von der Theorie zu fordernde Gegentaktvalenzschwingungen beschreiben lassen, sowie aus dem Fehlen einer starken Bande nahe 340 cm^{-1} , die im Komplex $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2(\text{AlMe}_3)_2]^-$ vorhanden ist und als $\nu_s(\text{AlN}_2)$ gedeutet werden kann. Aus Symmetriegründen ist neben der Al_2N_2 -Ringschwingung des $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2\text{AlMe}_3]^-$ bei 430 cm^{-1} keine weitere Ringvalenzschwingung im IR-Effekt erlaubt. Eine weitere wichtige Stütze für die vorgeschlagene pseudo-zentrosymmetrische Struktur III ist das Auftreten einer Kombinationsschwingung aus $\nu_{as}(\text{N}_3)$ und $\nu_s(\text{N}_3)$ bei 3485 cm^{-1} , deren Grundschiebungen aus Symmetriegründen (Gleichtaktschwingungen) im IR-Spektrum nicht aktiv sind. Naturgemäss lassen sich über die möglichen Bindungswinkel der $\text{Al}-\text{CH}_3-\text{Al}$ -Brücken keinerlei Aussagen machen.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Reinststickstoff ausgeführt.

Für die Raman-Spektren benutzten wir das Gerät Cary 83 mit Laser-Anregung (5145 \AA). Zur Aufnahme der IR-Spektren stand das Perkin-Elmer-Gerät 457 zur Verfügung, Nujolverreibung, CsJ-Scheiben. Die angewandte Präpariertechnik für die IR-Spektren ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben [23].

Zur Darstellung von $[\text{Me}_3\text{N}]\text{N}_3$ vergl. Lit. [1]. Während Trimethylaluminium als handelsübliches Präparat benutzt und durch Umkondensieren gereinigt wurde, erhielten wir Trimethylgallium durch Umsetzung von Gallium mit Dimethylquecksilber [24] und eine ätherische Lösung von Dimethylmagnesium entsprechend aus Magnesium und Dimethylquecksilber [25].

Die Darstellung der komplexen Azide 1-9, deren analytische Daten in Tabelle 6 zusammengestellt sind, lässt sich exemplarisch beschreiben: Zur Darstellung der Komplexe 1 und 2 kondensiert man in einer geschlossenen Vakuumapparatur auf feingepulvertes $[\text{Me}_4\text{N}]\text{N}_3$, das man zuvor im Vakuum nachgetrocknet hat, unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff einen etwa 10%

TABELLE 6
ANALYTISCHE DATEN

	Gef. (Ber.) (%)			Reakt.- Temp. (°C)	Schmelz- punkte (°C)
	C	H	N		
1 [Me ₄ N][Me ₂ Al(N ₃) ₂]	32.4 (33.5)	8.2 (8.4)	43.6 (45.5)	70	50
2 [Me ₄ N][Me ₂ Ga(N ₃) ₂]	28.2 (28.0)	6.8 (7.0)	37.8 (38.1)	20	50
3 [Me ₄ N][Me ₂ Al(N ₃) ₂ (AlMe ₃) ₂]	39.3 (40.2)	9.6 (10.0)	26.9 (27.3)	20	50
4 [Me ₄ N][Me ₂ Al(N ₃) ₂ AlMe ₃]	37.0 (37.8)	9.1 (9.5)	32.7 (34.2)	100	90
5 [Me ₄ N][Me ₂ Al(N ₃) ₂ (GaMe ₃) ₃]	31.9 (32.4)	8.2 (8.1)	27.2 (27.0)	20	^a
6 [Me ₄ N][Me ₂ Al(N ₃) ₂ GaMe ₃]	31.7 (32.8)	8.1 (8.2)	28.7 (29.8)	90	80
7 [Me ₄ N][Me ₂ Al(N ₃) ₂ MgMe ₂]	34.1 (35.7)	8.8 (9.0)	37.1 (36.4)	20	^b
8 [Me ₄ N][Me ₂ Ga(N ₃) ₂ (AlMe ₃) ₂]	36.3 (36.0)	9.1 (9.0)	24.7 (24.4)	20	60
9 [Me ₄ N][Me ₂ Ga(N ₃) ₂ (GaMe ₃) ₂]	29.3 (29.5)	6.9 (7.4)	19.5 (20.1)	20	^a

^a Bei Zimmertemperatur flüssig. ^b Es konnte kein Schmelzpunkt beobachtet werden.

igen Überschuss [Me₂AlN₃]₃ [5] bzw. [Me₂GaN₃]₃ [6]. Man lässt auf Zimmertemperatur anwärmen und rührt die Ansätze etwa 1-2 Stunden bzw. erwärmt sie gleichzeitig auf die in Tabelle 5 angegebenen Reaktionstemperaturen. Zur Darstellung von 2 muss man zur Beförderung der Reaktion einige ml Toluol zugeben. Nach beendeter Umsetzung destilliert man bei höchstens Reaktionstemperatur überschüssiges Reagens im Hochvakuum ab. In entsprechender Weise verfährt man bei der Herstellung der Präparate 3-6 und 8, 9, während die Präparierung von 7 durch Auftropfen überschüssiger ätherischer Lösung von Dimethylmagnesium auf [Me₄N][Me₂Al(N₃)₂] und anschließendem Filtrieren des feinpulvrigen Addukts mit Äther erfolgt. Die Ausbeuten entsprechen in allen Fällen praktisch der Theorie.

Dank

Herrn Dr. Robert Schmitt sind wir für die Aufnahme der Raman-Spektren zu Dank verpflichtet. Der Fonds der Deutschen Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeiten in dankenswerter Weise.

Literatur

- 1 F. Weller und K. Dehnicke, J. Organometal. Chem., 35 (1972) 327.
- 2 K. Dehnicke und J.L. Wilson, J. Chem. Soc., Dalton, (1973) 1428.
- 3 J.L. Atwood and W.R. Newberry III., J. Organometal. Chem., 65 (1974) 145.
- 4 N. Wiberg, W.Ch. Joo und H. Henke, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 3 (1967) 267.
- 5 J. Müller und K. Dehnicke, J. Organometal. Chem., 12 (1968) 37.
- 6 N. Röder und K. Dehnicke, Chimia, 28 (1974) 349.

- 7 J. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 348 (1966) 261.
- 8 J. Müller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) P1.
- 9 A. Klopsch und K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 10 G. Allegra und G. Perego, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 185.
- 11 G. Gundersen, T. Hangen und A. Haaland, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 77.
- 12 C.W. Heitsch, C.E. Nordman und R.W. Parry, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 508.
- 13 J.U. Ruff und M.F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 535.
- 14 M. Bonamico, *Chem. Commun.*, (1966) 135.
- 15 E. Ettenhuber und K. Rühlmann, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 743.
- 16 I. Ruidisch und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 493.
- 17 A. Schmidt, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3923.
- 18 G.L. Bottger und A.L. Geddes, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 1701.
- 19 E.G. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 64 (1960) 616.
- 20 J.R. Hall, L.A. Woodward und E.A.V. Ebsworth, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1249.
- 21 G.E. Coates und A.J. Downs, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3353.
- 22 P. Krohmer und J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 369 (1969) 238.
- 23 V. Krieg und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 44.
- 24 G.E. Coates, *J. Chem. Soc.*, (1951) 2003.
- 25 J. Laemmle, E.C. Ashby und H.M. Neumann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5120.