

ZUR STRUKTUR UND STABILITÄT DER VERBINDUNG $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAl}_2\text{Me}_5$ *

NILS WIBERG UND WOLFGANG BAUMEISTER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 30. September 1971)

SUMMARY

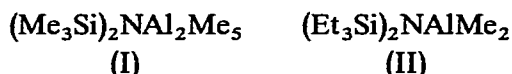
The structure of $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAl}_2\text{Me}_5$ (I) is derived from dimeric trimethylaluminium by substitution of one bridging methyl group by the bis(trimethylsilyl)amino group. (I) represents the most stable aluminium compound with two different bridging ligands so far known.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Struktur von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAl}_2\text{Me}_5$ (I) leitet sich von dimerem Trimethylaluminium durch Ersatz einer Brückenmethylgruppe durch die Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe ab. (I) stellt die bisher stabilste Aluminiumverbindung mit zwei verschiedenartigen Brückenliganden dar.

EINLEITUNG

Wie in der vorstehenden Mitteilung¹ beschrieben wurde, setzt sich Bis(trimethylsilyl)amin unerwarteterweise anders als Bis(triäthylsilyl)amin mit Trimethylaluminium nicht zu einer Verbindung des Typs (II), sondern zu einer farblosen Verbindung (Schmp. 175–178°, Subl. 35°/10⁻³ mm) der Summenformel (I) um:



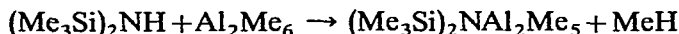
Nachfolgend sei nun über unsere Untersuchungen zur Klärung der Struktur von (I) berichtet. Da die Klärung der analytischen Zusammensetzung von (I) mit einigen experimentellen Schwierigkeiten verbunden war, sei zunächst die Frage der Stöchiometrie von (I) näher diskutiert.

ZUR FRAGE DER STÖCHIOMETRIE VON (I)

Während die N- und Al-Elementaranalysen, das Molekulargewicht (gef. 287,

* 21. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums; zugleich 7. Mitteilung über Derivate des Ammoniaks. Für 20. (6.) Mitteilung siehe Ref. 1.

ber. 289.6) sowie das Verbindungsmassenspektrum die Summenformel $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-NAl}_2\text{Me}_5$ für (I) fordern, konnten die C- und H-Elementaranalysen sowie das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Signalflächenverhältnis der HCSi- zu den HCAI-Protonen etwa $7/4 \approx 12/7$) besser mit einer Summenformel $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Al}_3\text{Me}_7$ der Verbindung vereinbart werden. Eine sorgfältige Mengenbestimmung des verbrauchten Bis(trimethylsilyl)amins und Trimethylaluminiums sowie des gebildeten Methans führte aber zum eindeutigen Schluss, dass $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und AlMe_3 gemäss

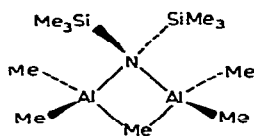


im stöchiometrischen Verhältnis 1/2 und nicht $2/3 = 1/1.5$ miteinander abreagieren und dass entsprechend der Reaktionsgleichung für ein entstehendes Methanmolekül ein Molekül $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und zwei Moleküle AlMe_3 verbraucht werden. Für die Formel des Reaktionsprodukts kommt mithin in Übereinstimmung mit dem gefundenen Molekulargewicht und dem Verbindungsmassenspektrum nur $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAl}_2\text{-Me}_5$ in Frage. Die etwas zu niederen C,H-Analysenwerte gehen offenbar auf vorzeitige hydrolytische Abspaltung aluminiumgebundener Methylgruppen zurück*.

Des weiteren ergab sich, dass die auf die Protonen einer bestimmten Benzolmenge bezogene Flächenintegration über das $^1\text{H-NMR-Signal}$ der HCAI-Protonen einer Reaktionslösung von (I) nur 75-80% des nach Abzug von CH_4 zu erwartenden Wertes lieferte. Hieraus folgte zwangsläufig, dass unter dem Signal der HCSi-Protonen noch ein weiteres HCAI-Signal verborgen sein musste mit einer Fläche von etwa 1/4 der Fläche des sichtbaren HCAI-Hauptsignals. Das Flächenverhältnis der beiden sichtbaren Protonensignale des $^1\text{H-NMR-Verbindungsspektrums}$ sollte gemäss der Formel $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAl}_2\text{Me}_5$ in guter Übereinstimmung mit den Experimentalergebnissen mithin $[\text{Me}_6(\text{Si}) + \text{Me}(\text{Al})]/[\text{Me}_4(\text{Al})] = 7/4$ betragen.

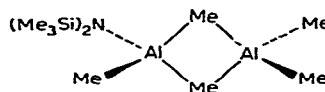
ZUR FRAGE DER STRUKTUR VON (I)

Für die Verbindung (I) kommen insbesondere die beiden folgenden Strukturen in Frage:



(Ia)

μ -[Bis(trimethylsilyl)amino]- μ -methyltetramethyldialuminium



(Ib)

Di-(μ -methyl-[bis(trimethylsilyl)amino]trimethyldialuminium

Der hohe Schmelzpunkt und die leichte Sublimierbarkeit der Verbindung deuten auf den symmetrischen Bau (Ia) hin. Desgleichen spricht die Lage des HCSi- $^1\text{H-NMR-Verbindungssignals}$ bei sehr niedrigem Feld ($\delta -23$ Hz, Pentan, int. TMS) für eine Struktur (Ia) mit vierbindigem Stickstoff. Eine Bestätigung der Struktur (Ia) erbrachten schliesslich $^1\text{H-NMR-Hochtemperaturaufnahmen}$ der Verbindung

* Vgl. die in Ref. 4 berichteten C,H-Elementaranalysen der strukturverwandten Verbindung $\text{Ph}_2\text{NAl}_2\text{Me}_5$.

(I): bei schrittweiser Temperaturerhöhung verbreitert sich das HCAI-Resonanzsignal von (I) und rückt allmählich näher an das HCSi-Signal heran. Gleichzeitig verkleinert sich das HCSi/HCAI-Signalintegrationsverhältnis und nähert sich bei höheren Temperaturen (100° und darüber) dem theoretischen Wert von 6/5. Diese Veränderungen sind Lösungsmittelunabhängig und reversibel.

Das nur mit einer Struktur (Ia), nicht mit der Struktur (Ib) vereinbare Phänomen lässt sich in einfacher Weise unter der Annahme interpretieren, dass die aluminiumgebundenen Methylgruppen bereits bei Raumtemperatur zwei Signale im Verhältnis 1/4 liefern, wobei das kleinere zufällig durch das Signal der siliciumgebundenen Methylgruppen überdeckt wird, so dass bei Raumtemperatur das Signalintegrationsverhältnis $\text{HCSi/HCAI} = (6 + 1)/4 = 7/4$ resultiert. Erst wenn die zugeführte thermische Energie den "Einsturz" der fixierten Al-Me-Al-Brücke zunehmend fördert, werden alle AlMe-Protonen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch äquivalent und ihre Resonanzen koaleszieren zu einem einzigen Signal, dessen Flächeninhalt nun 5/6 der Fläche des SiMe-Signals betragen muss. (Ia) zeigt mithin das gleiche Verhalten wie Al_2Me_6 selbst², allerdings erst bei rund 100° höherer Temperatur.

Dass eine Struktur des Typs (Ia) mit verschiedenartigen Brückenliganden prinzipiell möglich ist, wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen an Gemischen von Trimethylaluminium mit Aluminiumtriarylen³ und Organylaluminium-halogeniden³ sowie durch Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ph}_2\text{NAl}_2\text{Me}_5$ ⁴ bewiesen.

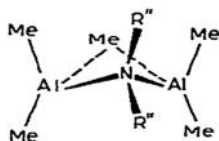
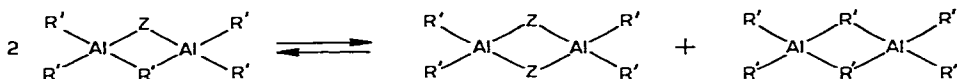


Fig. 1. Struktur von $\text{Ph}_2\text{NAl}_2\text{Me}_5$. Ringwinkel: AlNAl 85.5° ; AlMeAl 78.9° ; MeAlN 94.6° ; $\text{Al}(\text{MeN})\text{Al}$ -Winkel 151.5° .

In letzterer Verbindung sind die beiden Dimethylaluminium-Gruppen sowohl durch einen Methyl- als auch Diphenylamin-Rest miteinander verbunden (Fig. 1); dabei bilden die vier Atome AlNAIC zum Unterschied vom ebenen AlCAIC- bzw. AlNAIN-Vierring im Al_2Me_6 ⁵ bzw. $(\text{Me}_2\text{NAlMe}_2)_2$ ⁶ einen nicht-ebenen Vierring mit einem $\text{Al}(\text{MeN})\text{Al}$ -Winkel von 151.5° . Die Unebenheit des Vierrings ist nach Meinung der Autoren⁴ auf das Bindungsbestreben der Aluminiumatome untereinander zurückzuführen. In einem ebenen Vierring müsste bei gleichem Al-Al-Abstand (2.72 Å) der Winkel AlNAl spitzer sein, was der Stickstoff der Verbindung $\text{Ph}_2\text{NAl}_2\text{Me}_5$ im Gegensatz zum Kohlenstoff in Al_2Me_6 [$\angle \text{AlCAI}$ 74.7° ; $r(\text{AlAl})$ 2.60 Å] offenbar nicht zulässt. Demgegenüber verzichtet das Molekül $(\text{Me}_2\text{NAlMe}_2)_2$ zugunsten eines spannungsfreien AlNAl-Winkels (91.6°) auf wesentliche Al-Al-Bindungsbeziehungen [$r(\text{AlAl})$ 2.81 Å].

ZUR FRAGE DER STABILITÄT VON (I)

Für die Stabilität von Verbindungen des allgemeinen Typs $\text{ZAl}_2\text{R}'_5$ mit brückenständigem Rest Z ist folgendes, sich im allgemeinen wohl rasch einstellendes Gleichgewicht massgebend:



Die Gleichgewichtslage wird dabei durch elektronische und wohl auch sterische Effekte von Z bestimmt. Beispielsweise liegt das Gleichgewicht im Falle $Z = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ bzw. Ph_2N auf der linken, im Falle $Z = \text{Me}_2\text{N}^7$ auf der rechten Seite.

Hiernach stabilisieren offenbar weniger basische Amino-Reste Verbindungen des Typs $\text{ZAl}_2\text{R}'_5$ [$Z = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2, \text{NPh}_2$] besser als die stärker basischen ($Z = \text{NMe}_2$). Dieses Phänomen lässt sich unter Berücksichtigung der besprochenen Struktur für $\text{ZAl}_2\text{R}'_5$ und $\text{Z}_2\text{Al}_2\text{R}'_4$ folgendermassen deuten: Die zwei koordinativen Bindungen zwischen Z und Al sind wegen des spitzeren AlZAl-Winkels im Falle von $\text{ZAl}_2\text{R}'_5$ schwächer als im Falle von $\text{Z}_2\text{Al}_2\text{R}'_4$, d. h. Z muss in der Verbindung $\text{ZAl}_2\text{R}'_5$ formal weniger Elektronensubstanz an das Aluminium abgeben als in der Verbindung $\text{Z}_2\text{Al}_2\text{R}'_4$. Dafür tragen im Gegensatz zu $\text{Z}_2\text{Al}_2\text{R}'_4$ im Falle von $\text{ZAl}_2\text{R}'_5$ wohl noch Al-Al-Bindungen zur Verbindungsstabilität bei. Da die Donoreigenschaft von Z in $\text{ZAl}_2\text{R}'_5$ vergleichsweise schwächer beansprucht wird, dürfte der Strukturtyp $\text{ZAl}_2\text{R}'_5$ mit abnehmender Basizität des Aminrestes Z energetisch begünstigt sein.

Durch den Diphenylamino-Ersatz einer Methylbrücke im dimeren Trimethylaluminium wächst, wie aus der verglichen mit Al_2Me_6 höheren Koaleszenztemperatur der AlMe-Signale von $\text{Ph}_2\text{NAl}_2\text{Me}_5$ hervorgeht (-5°), offensichtlich die Bindungsenergie der zweiten Brückenmethylgruppe*. Eine wesentlich stärker ausgeprägte Brückenverstärkung beobachtet man im Falle der Verbindung (I) (Koaleszenztemperatur der AlMe-Signale $\approx 60^\circ$). Diese Phänomen geht möglicherweise auf eine besondere, auch bei anderen Verbindungen** beobachtete Fähigkeit der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe zurück, als Brückenligand zu fungieren; dabei wirkt die stabile Al-(Me_3Si)₂N-Al-Brücke wohl als eine die Al-Me-Al-Brücke festigende "Klammer". Dass die Verbindung $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{NAlMe}_2$ nicht ähnlich wie das hypothetische $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAlMe}_2$ Trimethylaluminium unter Bildung von $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{NAl}_2\text{Me}_5$ addiert, ist wohl auf sterische Hinderung der sperrigen Triäthylsilyl-Gruppen mit den vier freien, aluminiumgebundenen Methylgruppen zurückzuführen (vgl. Fig. 1). Hierdurch wird eine Einebnung des AlNAIC-Vierrings erzwungen, womit dann ringstabilisierende Al-Al-Bindungsbeziehungen verlorengehen müssten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für Darstellung und Analysen von (I) vgl. Ref. 1. Die Verbindung (Schmp. $175-178^\circ$, Subl. $35^\circ/10^{-3}$ mm) wurde massen- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch näher untersucht.

Massenspektren***

Zur massenspektroskopischen Vermessung wurden ca. 100 mg $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAl}_2$ -

* Bei der Betrachtung wurde vorausgesetzt, dass sich die Aktivierungsenergie für die Bildung einer Al-Me-Al-Brücke beim Übergang von Al_2Me_6 zu $\text{Ph}_2\text{NAl}_2\text{Me}_5$ nicht wesentlich ändert.

** Beispielsweise bildet $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ mit sich selbst stabile Dimere und Trimere mit Li-(Me_3Si)₂N-Li-Brücken⁸, mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$ eine Komplexverbindung⁹. Auch in der Verbindung $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NB}_2\text{H}_5$ ¹⁰ dürfte der Bis(silyl)amino-Rest neben Wasserstoff eine Brückenposition besetzen.

*** In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. H. Bachhuber, Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

TABELLE 1

INTENSIVSTE PEAKS DES 70 eV-MASSENSPEKTRUMS

<i>m/e</i>	Relat. Intens.	Wahrscheinl. Fragment	Bemerkungen
217	3.0	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{AlMe}_2^+$	
202	100.0	$\text{Me}_2\text{Si}^+ - \text{N} \begin{array}{l} \text{AlMe}_2 \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$	{ Rel. Intensität der Isotopenpeaks: $202/203/204 = 100/18.4/7.9$ (gef.) $100/18.4/8.3$ (ber. für $[\text{Si}_2\text{C}_7]$)
186	8.7	$\text{H}_2\text{C}=\text{Si}^+ - \text{N} \begin{array}{l} \text{AlMe}_2 \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$	
172	2.0	$[\text{Si}_2\text{NAl}]\text{Me}_3^+$	
161	2.1	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}^+$	
130	23.5	$\text{MeSi}=\text{N}-\text{SiMe}_3^+$	{ Rel. Intensität der Isotopenpeaks: $130/131/132 = 100/15.0/6.6$ (gef.) $100/14.8/7.7$ (ber. für $[\text{Si}_2\text{C}_4]$)
114	6.8	$\text{H}_2\text{C}=\text{Si}^+-\text{N}=\text{SiMe}_2$	
100	4.9	$[\text{Si}_2\text{N}]\text{Me}_2^+$	
93.5	2.3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{AlMe}_2$	Doppelt ionisiertes Fragment
84	2.6	$[\text{Si}_2\text{N}]\text{CH}_2^+$	
73	4.5	Me_3Si^+	
57	15.7	Me_2Al^+	
27	7.4	Al^+	

Me_5 an der Hochvakuum-Apparatur in eine mit Me_3SiCl vorgetrocknete, ausgeheizte kleine Schlenkfalle sublimiert. Diese wurde an den Direkteinlass des Massenspektrometers (Varian CH 4) angeschlossen. Nach Evakuieren und gründlichem Ausheizen des Geräts wurde der Verbindungshahn zur Substanz geöffnet. Substanzgefäß 20° , Einlassleitung 70° , Ionenquelle 160° . Vakuum 2×10^{-6} mm. Ionisierungsenergie 70 bzw. 10 eV.

In Tabelle 1 sind die intensivsten Peaks (Intensität $\geq 2\%$ des Peaks *m/e* 202) des 70 eV-Spektrums wiedergegeben. Der bei *m/e* 289 zu erwartende Molekülpeak erscheint nicht in nachweisbarer Intensität [ein kleiner Peak bei *m/e* 290 rührt eventuell vom $(M+1)$ -Ion oder vom Molekülion des Hydrolyseprodukts $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAl}_2\text{Me}_4\text{O}$ her]. Offenbar spaltet das Molekülion $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAl}_2\text{Me}_5^+$ sehr leicht monomeres AlMe_3 ab (Thermolyse der Al-Me-Al-Brücke) und geht in ein Ion $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAlMe}_2^+$ über. Diese zerfällt ganz ähnlich wie das strukturanaloge $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiMe}_3^+$ ¹¹, wobei die Al-N-Bindung leichter gespalten wird als die Si-N-Bindungen (grosse Häufigkeit der Ionen Me_2Al^+ und Al^+ , gute Übereinstimmung von gefundenem und für die Zusammensetzung $[\text{Si}_2\text{C}_4]$ berechnetem Isotopenmuster des Peaks *m/e* = 130). Metastabile Peaks bei *m/e* 188.0 und *m/e* 83.7 weisen auf die Zerfallsschritte $(217)^+ \rightarrow (202)^+ + \text{Me}^+$ und $(202)^+ \rightarrow (130)^+ + \text{AlMe}_3$ hin.

¹H-NMR-Spektren

Es wurden ca. 20%ige Lösungen von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAl}_2\text{Me}_5$ in absolut trockenen

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN

n-Heptan				Toluol			
Temp. (°C)	δ(HCAI) (Hz)	δ(HCSi) (Hz)	Flächen- verhältnis	Temp. (°C)	δ(HCAI) (Hz)	δ(HCSi) (Hz)	Flächen- verhältnis
-55	+32.5	-21.5	0.52	-68	+15.8	-15.0	0.52
+10	+32.5	-21.5	0.54	-42	+18.0	-15.0	0.52
+37 ^a	+31.5	-21.5	0.57	-13	+21.0	-15.0	0.52
+40	+31.5	-21.5	0.59	+37 ^b	+23.8	-15.0	0.54
+62	+27.5	-21.5	0.70	+50	+22.5	-15.0	0.60
+87	+21.3	-21.5	0.75	+60	+19.0	-15.0	0.64
				+85	+19.0	-15.0	0.72
				+120	+19.0	-15.0	0.75

^a In Pentan: +31.0, -23.0 Hz. ^b In Benzol: +22.0, -15.3 Hz.

Lösungsmitteln vermessen. Für die Hochtemperaturaufnahmen wurden die Messröhrchen nach dem Füllen zugeschmolzen. Für gemessene Verschiebungen ($\delta \pm 0.5$ Hz, int. TMS) siehe Tabelle 2.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für grosszügige Unterstützung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 N. WIBERG, W. BAUMEISTER UND P. ZAHN, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) 267.
- 2 N. MÜLLER UND D. E. PRITCHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 248.
- 3 E. A. JEFFERY, T. MOLE UND J. K. SAUNDERS, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 137, 649.
- 4 V. R. MAGNUSON UND G. D. STUCKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2544.
- 5 P. H. LEWIS UND R. E. RUNDLE, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 986.
- 6 H. HESS, A. HINDERER UND S. STEINHAUSER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 377 (1970) 1.
- 7 K. ZIEGLER UND W.-R. KROLL, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 629 (1960) 167.
- 8 U. WANNAGAT, *Pure. Appl. Chem.*, 19 (1969) 329.
- 9 N. WIBERG, F. RASCHIG UND K. H. SCHMID, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 29.
- 10 A. B. BURY UND E. S. KULJIAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 3103.
- 11 N. WIBERG, H. BACHHUBER UND W. BAUMEISTER, Veröffentlichung in Vorbereitung.

J. Organometal. Chem., 36 (1972)