

Preliminary communication

Halogen- und Pseudohalogenkomplexe von Aluminium- und Galliumalkylen

F. WELLER, I.L. WILSON und K. DEHNICKE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 22. April 1971)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Alkylmetallpseudohalogenide vom Typ R_nMX (mit $M = Al, Ga, In, Hg$ u.a., $X = N_3, SCN$ u.a.) interessierten wir uns für das Verhalten von Alkylen des Aluminiums und Galliums gegenüber Halogenid- und Pseudohalogenidionen. Lösungen von $N(CH_3)_4F$, $N(CH_3)_4Cl$ und Alkalihalogeniden in den Trialkylen von Al, Ga und In leiten den elektrischen Strom und werden seit einiger Zeit zur elektrolytischen Abscheidung dieser Elemente benutzt¹. In solchen Lösungen scheinen definierte Addukte des Typs $[R_3AlXR_3]^-$ vorzuliegen, wobei die Kaliumverbindung mit $X = F$ und $R = C_2H_5$ nach kristallographischen Befunden eine gestreckte Al—F—Al-Brücke aufweist² und somit auch bindungstheoretisch interessiert. Isolierbare Verbindungen des Typs $[MR_4]^+[AlR_3Br]^-$ mit $M = P, As, Sb$ wurden kürzlich³ durch Umsetzung von MR_3, AlR_3 und RBr erhalten. Da bisher mit Ausnahme von $Cs[(CH_3)_3AlCl]$ ⁴ keine Schwingungsspektroskopischen Informationen über solche Komplexe vorliegen, aus den Schwingungsspektren jedoch Hinweise auf die Strukturen zu erwarten sind, geben wir im folgenden die Ergebnisse unserer Synthesen von Alkylen des Aluminiums und Galliums mit verschiedenen Tetramethylammoniumhalogeniden und -pseudohalogeniden wieder. Die Bildungsweise der in Tab. 1 zusammengestellten Verbindungen folgt den Reaktionsgleichungen (1) bis (3):

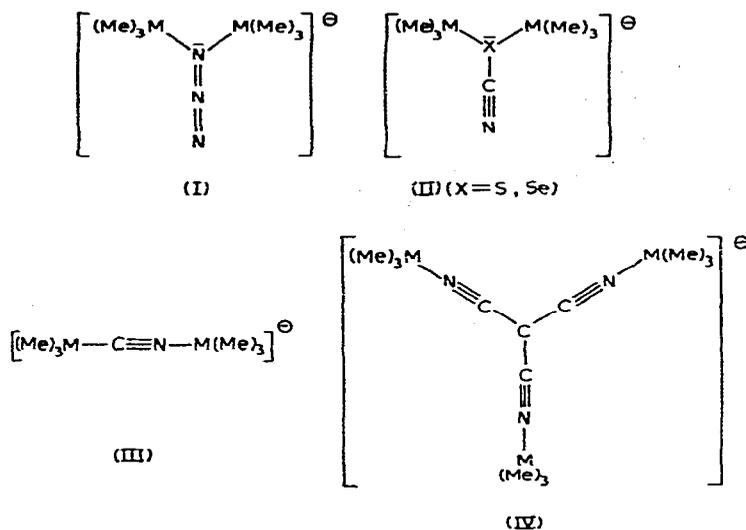


Die Verbindungen nach (1) bzw. (2) erhält man durch Aufkondensieren der Metallalkyle auf die feingepulverten Tetramethylammoniumsalze. Die Addukte im Molverhältnis 1/1 entstehen nach (3) durch Erwärmen der 1/2-Addukte im Hochvakuum.

Sämtliche dargestellten Verbindungen sind stark hygroskopisch und sauerstoffempfindlich. Die Auswertung der vollständigen IR- und Raman-Spektren führt für die einzelnen Typen zu folgenden Strukturen:

TABELLE 1

Verbindung	Rk.-Temp. (°C)	Fp. (°C)	Charakteristische IR-Banden [cm ⁻¹]
[NMe ₄] ⁺ [(Me ₃ Al) ₂ N ₃] ⁻	20	150	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ 2120, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ 1270, $\delta(\text{N}_3)$ 660
[NMe ₄] ⁺ [Me ₃ AlN ₃] ⁻	150	130	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ 2089, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ 1303, $\delta(\text{N}_3)$ 665
[NMe ₄] ⁺ [(Me ₃ Al) ₂ SCN] ⁻	20	fl.	$\nu(\text{CN})$ 2140, $\nu(\text{CS})$ 800, $\delta(\text{SCN})$ 465
[NMe ₄] ⁺ [Me ₃ AlSCN] ⁻	100		$\nu(\text{CN})$ 2095, $\nu(\text{CS})$ 845, $\delta(\text{SCN})$ 486
[NMe ₄] ⁺ [(Me ₃ Al) ₂ CN] ⁻	85	116	$\nu(\text{CN})$ 2184
[NMe ₄] ⁺ [(Me ₃ Al) ₂ SeCN] ⁻	20		$\nu(\text{CN})$ 2132
[NMe ₄] ⁺ [(Me ₃ Al) ₃ C(CN) ₃] ⁻	20	fl.	$\nu(\text{CN})$ 2240, 2218, 2192, $\delta(\text{C}-\text{CN})$ 569
[NMe ₄] ⁺ [Me ₃ GaCl] ⁻	30		
[NMe ₄] ⁺ [(Et ₃ Ga) ₂ Cl] ⁻	30		
[NMe ₄] ⁺ [Me ₃ GaBr] ⁻	30		
[NMe ₄] ⁺ [(Et ₃ Ga) ₂ Br] ⁻	30		
[NMe ₄] ⁺ [(Me ₃ Ga) ₂ N ₃] ⁻	30	87-89	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ 2079, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ 1281, $\delta(\text{N}_3)$ 690
[NMe ₄] ⁺ [(Et ₃ Ga) ₂ N ₃] ⁻	30	35-36	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ 2073, 2052, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ 1280, $\delta(\text{N}_3)$ 683
[NMe ₄] ⁺ [(Et ₃ Ga) ₂ N ₃] ⁻	30	147-154	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ 2200, $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ 1336, $\delta(\text{NCO})$ 621
[NMe ₄] ⁺ [Me ₃ GaNCO] ⁻	30	33-36	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ 2198, $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ 1326, $\delta(\text{NCO})$ 624, 636
[NMe ₄] ⁺ [Et ₃ GaNCO] ⁻	30	91-92	$\nu(\text{CN})$ 2087, $\nu(\text{CS})$ 801, $\delta(\text{SCN})$ 474
[NMe ₄] ⁺ [Me ₃ GaSCN] ⁻	30	55-56	$\nu(\text{CN})$ 2065, $\nu(\text{CS})$ 804, $\delta(\text{SCN})$ 477
[NMe ₄] ⁺ [Et ₃ GaSCN] ⁻	30	138-140	$\nu(\text{CN})$ 2158
[NMe ₄] ⁺ [(Me ₃ Ga) ₂ CN] ⁻	85		
[NMe ₄] ⁺ [(Et ₃ Ga) ₂ CN] ⁻	85	fl.	$\nu(\text{CN})$ 2158



Die Komplexe des Typs I und II gehören zur Punktgruppe C_s , was ungefähr einer sp^3 -Hybridisierung am α -N-Atom der N_3 -Gruppe bzw. am X-Atom der XCN^- -Gruppe entspricht. Bemerkenswert ist die Tatsache des asymmetrischen Angriffs der Lewis-Säuren AlR_3 und GaR_3 an einem N-Atom der N_3 -Gruppe (I), was u.a. aus der Lage und den Intensitäten der symmetrischen N_3 -Valenzschwingung in den IR- bzw. Raman-Spektren hervorgeht. Bei den Komplexen des Typs II (Symmetrie C_s) erfolgt der Angriff der Metallalkyle im Falle von SCN^- und SeCN^- eindeutig am Chalkogenatom*. Massgeblich für diese Deutung sind wieder die Schwingungsspektren, die für die Struktur II eine kurzwellige Lage der CN-Valenzschwingung, für die S-C- bzw. Se-C-Valenzschwingung eine langwellige Lage erwarten lassen, was einer Begünstigung der Resonanzform $\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}^-$ gegenüber $\text{X}=\text{C}=\text{N}^-$ entspricht. Das komplexchemische Verhalten von N_3^- und SCN^- lässt sich daher vergleichen mit den Strukturmerkmalen von $[\text{Me}_2\text{AlN}_3]_3$, $[\text{Me}_2\text{GaN}_3]_3$ ⁵, $[\text{Et}_2\text{AlSCN}]_3$ und $[\text{Et}_2\text{GaSCN}]_3$ ⁶, bei denen die Assoziation ebenfalls über das α -N-Atom der N_3 -Gruppe bzw. über das S-Atom erfolgt. Die Komplexe der Form III mit R = Me sind zur Punktgruppe C_{3v} zu zählen, die mit R = Et bei freier Rotation der C_2H_5 -Gruppen zu C'_{3v} . Die kurzwellige Verschiebung der CN-Valenzschwingung von 2052 cm^{-1} im $[\text{NMe}_4]^+\text{CN}^-$ nach 2184 bzw. 2158 cm^{-1} entspricht der Verschiebung dieser Bande im Acetonitril von 2249 cm^{-1} nach 2359 cm^{-1} bei Addition an Lewis-Säuren, z.B. im $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ ⁷. Auch für das $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ -Ion, dessen CN-Valenzschwingungen im $[\text{NMe}_4]^+[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ bei 2112 und 2152 cm^{-1} liegen⁸, beobachtet man nach Addition von AlMe_3 eine kurzwellige Verschiebung dieser Banden nach 2192 , 2218 und 2240 cm^{-1} . Aus

*Anmerkung bei der Korrektur. Soeben wurde über die Darstellung von $\text{K}[(\text{Me}_3\text{Al})_2\text{SCN}]$ berichtet [J.L. Atwood, P.A. Milton und S.K. Seale, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) C29]. Die von den Autoren vorgeschlagene Struktur $[\text{Me}_3\text{AlSCNAlMe}_3]^-$ halten wir neben den bereits formulierten auch aus folgende Gründen für unwahrscheinlich:

- (1) Es existieren Verbindungen des Typs $\text{Cs}[(\text{Et}_3\text{Al})_2\text{Cl}]$, für welche die sterischen Verhältnisse ähnlich dem S-Atom der SCN -Gruppe sind⁹.
- (2) Im Schwingungsspektrum von $\text{NMe}_4[(\text{Me}_3\text{Al})_2\text{SCN}]$ lassen sich durch Vergleich mit den Spektren von $\text{NMe}_4[(\text{Me}_3\text{Al})_2\text{SeCN}]$ und $\text{NMe}_4[(\text{Me}_3\text{Al})_2\text{N}_3]$ eindeutig $\nu_{\text{as}}(\text{AlSAI})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{AlSAI})$ bei 315 bzw. 179 cm^{-1} zuordnen.

dem dreifachen Auftreten dieser Bande schliessen wir auf eine durch den kristallinen Zustand bedingte niedrige Symmetrie, wahrscheinlich C_1 , höchstens C_3 .

Auffällige Unterschiede im Reaktionsverhalten von AlR_3 und GaR_3 beobachten wir bei den Reaktionen gegenüber $[NMe_4]^+ [OCN]^-$. Während mit $GaMe_3$ und $GaEt_3$ definierte Komplexe erhalten wurden, reagiert $AlMe_3$ sehr heftig in vorläufig ungeklärter Weise. Bemerkenswert sind auch Unterschiede in der Reaktionsweise von $GaMe_3$ und $GaEt_3$. So bildet $GaMe_3$ mit $[NMe_4]^+ Cl^-$ bzw. $[NMe_4]^+ Br^-$ nur Addukte im Molverhältnis 1/1, mit $GaEt_3$ hingegen nur eines im Molverhältnis 1/2. Man muss daraus schliessen, dass der unterschiedliche induktive Effekt von CH_3 - und C_2H_5 -Gruppen massgeblichen Einfluss auf die Koordinationsverhältnisse nimmt.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die grosszügige Unterstützung.

LITERATUR

- 1 Siemens-Schuckert-Werke A.G., *Belg. Pat.* 618 864 (1962); *Chem. Abstr.*, 59 (1963) 3554.
- 2 G. Natta, G. Allegra, G. Perego und A. Zambelli, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 5033.
- 3 Siemens-Schuckert-Werke A.G. (R. Dötzer), *Dt. Pat.* 1 200 817 (1965), *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 15896.
- 4 I. Kanesaka, M. Shinoda und K. Kawai, *Spectrochim. Acta*, 26 A (1970) 2345.
- 5 J. Müller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 37.
- 6 K. Dehnicke, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 942.
- 7 H.J. Coerver und D.E. Curran, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3522.
- 8 Unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl und K. Reinert, *Ann. Chem.*, 629 (1960) 33.

J. Organometal. Chem., 30 (1971) C1-C4