

## DARSTELLUNG UND SCHWINGUNGSSPEKTREN DER TRIMETHYL-ALUMINIUM-AZIDO-KOMPLEXE $[(\text{Me}_3\text{Al})_2\text{N}_3]^-$ UND $[\text{Me}_3\text{AlN}_3]^-$

F. WELLER UND K. DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 9. August 1971)

### SUMMARY

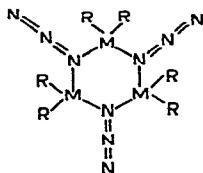
By reaction of an excess of trimethylaluminium with tetramethylammonium azide the complex  $\text{NMe}_4[(\text{Me}_3\text{Al})_2\text{N}_3]$  (I) can be prepared. Thermal decomposition leads to  $\text{NMe}_4[\text{Me}_3\text{AlN}_3]$ . The vibrational spectra (IR and Raman) indicate an asymmetric structure of (I) (symmetry  $C_s$ ).

### ZUSAMMENFASSUNG

Tetramethylammonium-azid reagiert mit überschüssigem Trimethylaluminium zu  $\text{NMe}_4[(\text{Me}_3\text{Al})_2\text{N}_3]$  (I), das durch thermischen Abbau in  $\text{NMe}_4[\text{Me}_3\text{AlN}_3]$  überführt werden kann. Aus den Schwingungsspektren (IR und Raman) wird auf eine asymmetrische Struktur von (I) geschlossen (Symmetrie  $C_s$ ).

### I. EINLEITUNG

Organometallazide, insbesondere die von Aluminium und Gallium vom Typ  $\text{R}_2\text{MN}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) assoziieren in charakteristischer Weise, wobei sich trimere Moleküle bilden<sup>1,2</sup>. Dies ist eine Folge der im Sinne Lewis' sauren Funktion des koordinativ ungesättigten Aluminiumatoms einerseits und des basischen Charakters der Azidogruppe andererseits. Auf diese Weise entstehen planare Ringe der Symmetrie  $D_{3h}$ , die thermisch und (bei  $\text{M} = \text{Ga}$ ) auch kinetisch ungewöhnlich stabil sind.

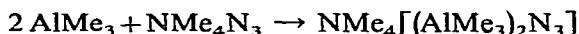


Diese Donatoreigenschaft der homöopolar gebundenen Azidogruppe regte zu weiteren Untersuchungen an; sie liess ein ähnliches Verhalten auch für das Azidion selbst erwarten. Die Ergebnisse der Reaktionen von  $[\text{AlMe}_3]_2$  mit  $\text{NMe}_4\text{N}_3$ , über die im Zusammenhang mit den Umsetzungen anderer Pseudohalogenid-Ionen bereits vorläufig kurz berichtet wurde<sup>3</sup>, sind Gegenstand dieser Abhandlung, wobei neben

den Strukturmerkmalen unser Interesse den den Schwingungsspektren zu entnehmenden Bindungsverhältnissen gilt.

## II. $\text{NMe}_4[(\text{AlMe}_3)_2\text{N}_3]$

Beim Aufkondensieren von  $[\text{AlMe}_3]_2$  auf kristallines  $\text{NMe}_4\text{N}_3$  im Vakuum kann nach dem Abziehen von überschüssigem Trimethylaluminium aus der Gewichtszunahme auf eine Reaktion im Molverhältnis von  $\text{AlMe}_3$  zu  $\text{NMe}_4\text{N}_3$  wie 2/1 geschlossen werden. Die hiernach zu formulierende Reaktion



verläuft unter Erwärmung des Reaktionsgemisches. Mit grösseren Ueberschüssen an  $\text{AlMe}_3$  entstehen bei höheren Temperaturen inhomogene Schmelzen, aus denen sich das Trimethylaluminium nur schwer entfernen lässt.

Die Kristalle des 1/2-Addukts schmelzen kongruent bei  $150^\circ$ ; bei einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol ergibt sich ein Molekulargewicht von 138 (das Molgewicht des Ionenpaares beträgt 260), so dass man in diesem Lösungsmittel praktisch mit vollständiger Dissoziation in die Ionen  $\text{NMe}_4^+$  und  $[(\text{AlMe}_3)_2\text{N}_3]^-$  rechnen kann.

## III. $\text{NMe}_4[\text{AlMe}_3\text{N}_3]$

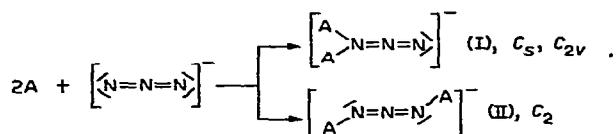
Erhitzt man die unter II. beschriebene Verbindung im Hochvakuum über  $150^\circ$ , so beginnt sie, mit zunehmender Temperatur beschleunigt, Trimethylaluminium abzuspalten. Unterhalb von  $180\text{--}190^\circ$  verläuft die Reaktion kontrolliert nach:



Bei höheren Temperaturen beginnt gegen Ende dieser ersten Stufe der Reaktion die thermische Dissoziation des zweiten Moleküls  $\text{AlMe}_3$ , so dass ein uneinheitliches Gemisch von 1/1-Addukt und  $\text{NMe}_4\text{N}_3$  erhalten wird.  $\text{NMe}_4[(\text{AlMe}_3)\text{N}_3]$  schmilzt bei ca.  $160^\circ$ .

## IV. SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON $\text{NMe}_4[(\text{AlMe}_3)_2\text{N}_3]$

Die Elektronenkonfiguration des Azidions lässt zwei verschiedene Möglichkeiten der Anlagerung zweier Acceptor-moleküle A zu:



Wie verschiedentlich festgestellt wurde<sup>4,5</sup>, verstärkt sich die Basizität des zweiten freien Elektronenpaares an einem N-Atom nach Beanspruchung des ersten durch ein unbesetztes Orbital des Acceptor-moleküls, so dass ein weiterer elektrophiler Angriff meistens am  $\alpha$ -N-Atom erfolgt. Die Geometrie an diesem Atom kann pyramidal (Symmetrie  $C_s$ ) oder im Fall möglicher Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares

mit unbesetzten *p*- oder *d*-Orbitalen am Substituenten, eben sein (Symmetrie  $C_{2v}$ ). Struktur (II) erlaubt nur eine windschiefe Anordnung der A-Gruppen mit der Symmetrie  $C_2$ .

Da wegen der niedrigen Symmetrien mit Ausnahme einiger Schwingungen der Klasse  $A_2$  für die Punktgruppe  $C_{2v}$ , welche als  $\rho$ -Schwingungen ohnehin erfahrungsgemäss nicht aufgelöst werden, jeweils alle Schwingungen sowohl im Raman-Effekt als auch im IR aktiv sind, lässt das Schwingungsspektrum eine Unterscheidung der drei Möglichkeiten lediglich anhand der Intensitätsunterschiede zu. Da keine Spektren in Lösung aufgenommen werden konnten, fehlt das unterscheidende Kriterium von Polarisationsuntersuchungen der Raman-Spektren. Während aus diesen Gründen zwischen der pyramidalen und der ebenen Anordnung in (I) nicht ohne weiteres zu unterscheiden ist, lässt sich (II) wegen der erheblichen Intensitäten der asymmetrischen  $N_3$ -Valenzschwingung bei  $2128\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum und der  $\nu_s(N_3)$  ( $1275\text{ cm}^{-1}$ ) im IR ausschliessen. Stichhaltiger noch sind die Vergleiche der

TABELLE I

SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON  $NMe_4[(AlMe_3)_2N_3]$ 

IR		Raman		Zuordnung
( $\text{cm}^{-1}$ )	Int. <sup>a</sup>	( $\text{cm}^{-1}$ )	Int. <sup>a</sup>	
3490	s, b			2125 + 1275
3375	m			
3030	s, Sch	3037	m	} $\nu(\text{CH})$
		2983	m	
		2927	m	
		2825	m	
2530	s			$2 \times \nu_s(N_3)$
2125	st	2128	m	$\nu_{as}(N_3)$
1480	sst			$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
		1457	m	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1419	s			
1275	st	1280	m	$\nu_s(N_3)$
1170	st	1175	st	$\delta_s(\text{CH}_3)$
945	st	950	s	$\nu_{as}(\text{NC}_4)$
920	Sch			
805	Sch	810	s	
		752	m	$\nu_s(\text{NC}_4)$
700	sst, b	700	ss, b	$\rho(\text{CH}_3)$
620	st	620	m	$\nu_{as}(\text{AlC}_3)$
		525	sst	$\nu_s(\text{AlC}_3)$
519	st	455	ss	$\delta(\text{NC}_4)$
				$\nu_{as}(\text{AlN}_2)$
424	sst			$\delta(\text{NC}_4)$
		375	s	
302	m	313	m	$\nu_s(\text{AlN}_2)$
267	s			
240	s			
203	st			
		140	ss	
		130	ss	

<sup>a</sup> ss=sehr schwach, s=schwach, m=mittel, st=stark, sst=sehr stark, Sch=Schulter, b=breit.

Intensitätsverhältnisse von  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$  innerhalb desselben Spektrums (vergl. Tabelle 1 und Fig. 1). So beobachtet man beide Schwingungen in beiden Effekten mit jeweils annähernd gleicher Intensität. Ein solches Verhalten lässt sich nur mit der asymmetrischen Struktur (I) in Einklang bringen, da bei (II) die Dipolmomentänderung bei  $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$  nur eine Funktion der Vektordifferenz der Momente der beiden senkrecht aufeinander stehenden Molekülhälften ist. Sie kann daher im IR, im Gegensatz zur  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ , bei der die Momentänderung zusätzlich von der Schwingungsamplitude der N-N-N-Gruppe bestimmt wird, nur mit wesentlich geringerer Intensität auftreten. Entsprechendes gilt für das Polarisationsverhalten.

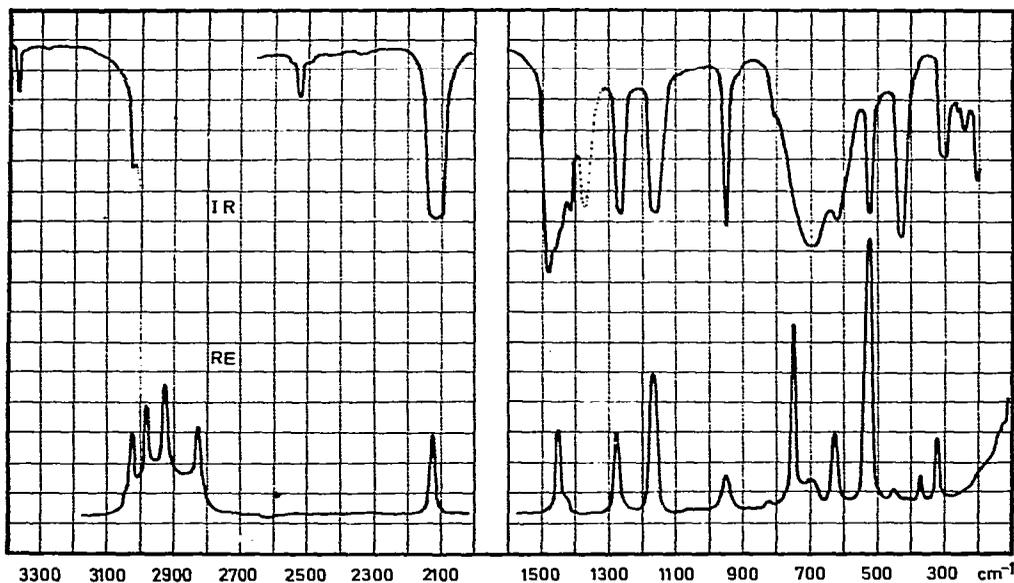


Fig. 1. IR- und Raman-Spektrum von  $\text{NMe}_4[(\text{Me}_3\text{Al})_2\text{N}_3]$ .

Die Acceptoreigenschaften des Aluminiums würden eine ebene Struktur analog den Dialkylaluminium-pseudohalogeniden durchaus zulassen; jedoch werden die Al-N-Valenzschwingungen im Vergleich zu anderen, Al-N-Bindungen enthaltenden Molekülen<sup>1,2</sup> relativ langwellig gefunden ( $\nu_{\text{as}}$  424  $\text{cm}^{-1}$ ) im IR; ( $\nu_{\text{s}}$  302  $\text{cm}^{-1}$  IR, 313  $\text{cm}^{-1}$  Raman), so dass das Vorhandensein von zusätzlichen  $\pi$ -Bindungsanteilen unwahrscheinlich ist. Die  $\text{AlC}_3$ -Valenzschwingungen treten ähnlich wie in den molekularen Komplexen des Trimethylaluminiums bei 519  $\text{cm}^{-1}$  (IR) bzw. 525  $\text{cm}^{-1}$  (Raman,  $\nu_{\text{s}}$ ) auf. Ebenso wie bei den  $\text{CH}_3$ -rocking-Schwingungen, die nur als eine einzige breite Bande bei 700  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen sind, kann keine Aufspaltung durch Kopplung festgestellt werden, was ein weiterer Hinweis auf eine relativ schwache Al-N-Bindung ist. Im Bereich der  $\text{AlC}_3$ -Deformationen zwischen 100 und 200  $\text{cm}^{-1}$  lässt die Qualität des Raman-Spektrums keine eindeutige Zuordnung zu. Hierzu werden fundierte Aussagen bei den im flüssigen Zustand vorliegenden  $\text{AlMe}_3$ -Addukten der Chalkogenocyanate gemacht werden können.

V. SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON  $\text{NMe}_4[\text{AlMe}_3\text{N}_3]$ 

Entsprechend der grösseren Wahrscheinlichkeit einer gleichmässigen Verteilung der Elektronendichte über die N-Atome des Azidions erscheint die asymmetrische  $\text{N}_3$ -Valenzschwingung bei  $2087\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem 1/2-Addukt langwellig und die symmetrische bei  $1302\text{ cm}^{-1}$  im IR bzw.  $1300\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum kurzwellig verschoben. Durch diese energetisch günstige Möglichkeit der symmetrischen Elektronenverteilung am Pseudohalogenid besteht offensichtlich ein Elektronenzug von Aluminium zum Stickstoff, was zu einer zwar geringfügigen doch deutlichen Erniedrigung der Frequenzen der  $\text{AlCl}_3$ -Valenzschwingungen führt (siehe Tabelle 2).

Eine Gegenüberstellung des Schwingungsspektrums des komplexen Anions  $[\text{Me}_3\text{AlN}_3]^-$  mit dem des von anderer Seite untersuchten isoelektronischen Trimethylsilyl-azids<sup>6</sup> zeigt, dass erhebliche Unterschiede in Bezug auf die Bindungsstärke

TABELLE 2

SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON  $\text{NMe}_4[\text{AlMe}_3\text{N}_3]$  UND DEM ZUM ANION ISOELEKTRONISCHEN  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$   
Letzteres nur im Bereich der Gerüstschwingungen  $\text{C}_3\text{SiN}_3$ <sup>6</sup>.

$\text{NMe}_4[\text{AlMe}_3\text{N}_3]$				$\text{Me}_3\text{SiN}_3$ <sup>6</sup>				Zuordnung (X = Al, Si)
IR		Raman		IR		Raman		
( $\text{cm}^{-1}$ )	Int.	( $\text{cm}^{-1}$ )	Int.	( $\text{cm}^{-1}$ )	Int.	( $\text{cm}^{-1}$ )	Int.	
3418	s, b	3030	s					$\nu(\text{CH})$
		2980	s					
		2928	s					
		2820	s					
				2145		2141		$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$
2087	st	2075	s					$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$
1640	s, b							$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1478	st, Sch	1450	m					
1420	ss, Sch							
1302	s	1300	s	1333		1324		$\nu_s(\text{N}_3)$
1170	st	1175	m					$\delta_s(\text{CH}_3)$
946	st	950	m					$\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)$
833	s	820	s					$2 \times \nu(\text{Al-N})$
		755	st					$\nu_s(\text{NC}_4)$
693	st, b			685				$\delta(\text{N}_3)$
670	ss, Sch							$\rho(\text{CH}_3)$
609	m	610	s	693		700		$\nu_{\text{as}}(\text{X-C}_3)$
513	m	517	sst	620		629		$\nu_s(\text{X-C}_3)$
420	st	425	m	528		534		$\nu(\text{X-N})$
		375	m					$\delta(\text{NC}_4)$
240	s							$\delta(\text{C-X-N})$
		230	s					
210	st					287		
						206		
						117		

bestehen (siehe Tabelle 2). Darauf deuten bereits die Unterschiede bei den inneren Schwingungen der Azidgruppe hin, die nicht allein durch die negative Ladung erklärt werden können.  $\nu_{as}(N_3)$  des  $Me_3SiN_3$  liegt z.B. im Bereich von  $N_3$ -Gruppierungen, welche eine Diazoniumformulierung im Sinne des Modells (IV) (s.u.) gestatten.

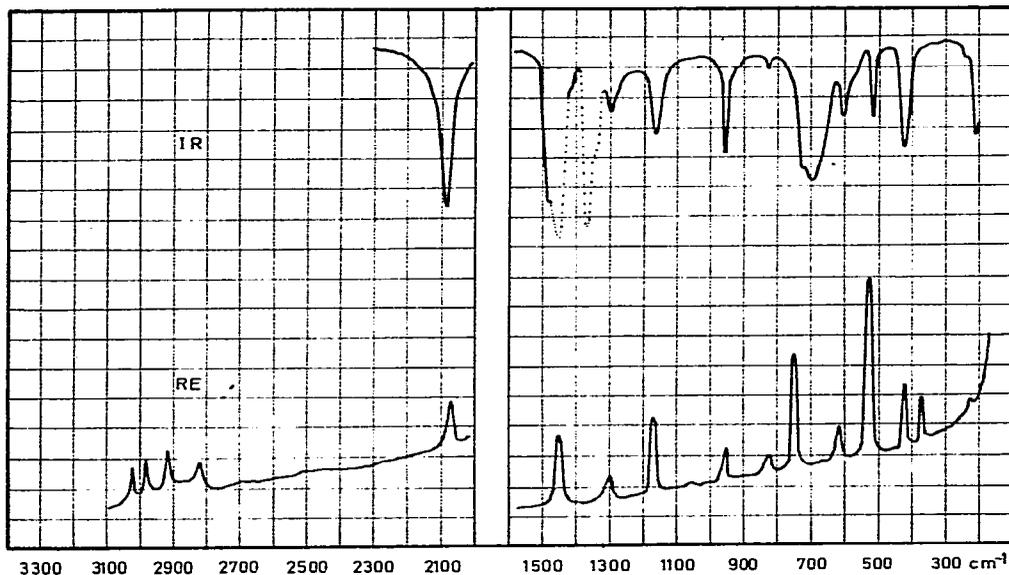
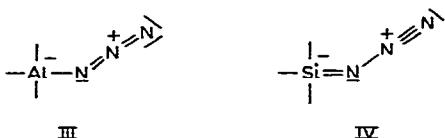


Fig. 2. IR- und Raman-Spektrum von  $NMe_4[Me_3AlN_3]$ .

Die Werte im Bereich der der  $X-N$ - und  $X-C_3$ -Valenzschwingungen ( $X = Si, Al$ ) weichen jedoch so sehr voneinander ab, dass die Verschiedenheit der Spektren nur mit dem Vorliegen anderer Bindungsverhältnisse zu erklären ist. Insbesondere die um ca.  $110\text{ cm}^{-1}$  kurzwelligere Frequenz der  $Si-N$ -Valenzschwingung deutet darauf hin, dass die vielfach gelegneten<sup>6,7</sup>, von anderer Seite jedoch geforderten<sup>8</sup>  $Si-N$ - $\pi$ -Bindungsanteile durch die vorliegenden Befunde gestützt werden. Gute Uebereinstimmung der spektroskopischen Erkenntnisse ergibt sich mit folgender Vorstellung:



Die im Fall von  $\pi$ -Bindungsanteilen am Aluminium erhöhte negative Ladung ist unwahrscheinlich aus Gründen der Elektronegativität; deshalb ist mit einem überwiegenden Vorliegen der Grenzstruktur (III) zu rechnen. Beim Silicium hingegen können Anteile der Struktur (IV) vorhanden sein. In beiden Fällen bedingt der Winkel der  $sp^2$ -Hybridisierung am  $\alpha$ -N-Atom die Symmetrie  $C_s$ .

## VI. EXPERIMENTELLES

(1).  $NMe_4N_3$ 

Eine Suspension von höchstens 1 g  $AgN_3$  in wasserfreiem Äthanol wird möglichst unter Feuchtigkeitsausschluss mit einer Aufschlämmung der äquivalenten Menge  $NMe_4J$  in 100 ml abs. Äthanol versetzt und über Nacht in einem geschlossenen Kolben heftig gerührt. Nach dem Abfiltrieren unter  $N_2$  wird die Lösung bei Zimmertemperatur am Vakuum zur Trockene eingengt. Das farblose kristalline Pulver kristallisiert man aus *i*-Propanol um und erhält in 88 % Ausbeute das aus weissen, hygroskopischen Nadeln bestehende  $NMe_4N_3$  vom Schmp.  $255^\circ$ . Die acidimetrische Analyse ergibt einen Azidstickstoffgehalt von 36.4 % (ber. 36.2 %).

(2).  $NMe_4[(AlMe_3)_2N_3]$ 

Nach ein- bis zweistündigem Trocknen des  $NMe_4N_3$  im Hochvakuum wird unter Kühlen mit flüssigem Stickstoff  $AlMe_3$  im Überschuss aufkondensiert.  $NMe_4N_3$  (0.93 g) und 2.10 g  $AlMe_3$  ergaben nach dem Auftauen und Abziehen des nicht umgesetzten  $AlMe_3$  und zwei- bis dreistündigem Trocknen im Hochvakuum eine Substanzmenge von 2.12 g Addukt, was einem Verhältnis von  $NMeN_3/AlMe_3$  wie 1/2.01 entspricht. Die Analysen bestätigen dieses Ergebnis.  $NMe_4[(AlMe_3)_2N_3]$  schmilzt bei  $150^\circ$  und ist in Nitrobenzol unter Dissoziation in  $NMe_4^+$  und  $[(AlMe_3)_2N_3]^-$  löslich. (Gef.: C, 45.9; H, 11.3; Al, 20.6; N, 21.4.  $C_{10}H_{30}Al_2N_4$  ber.: C, 46.10; H, 11.52; Al, 20.75; N, 21.53%.)

(3).  $NMe_4[(AlMe_3)N_3]$ 

Beim Erhitzen von  $NMe_4[(AlMe_3)_2N_3]$  auf  $160-180^\circ$  im Hochvakuum betrug die Gewichtsabnahme von 0.79 g Substanz nach 12 Std. 0.215 g, was einer Verminderung um 49 % des enthaltenen  $AlMe_3$  entspricht. Das integrierte PMR-Spektrum in Nitrobenzol zeigt ein Verhältnis von  $NMe_4^+$ - zu  $AlMe_3$ -Protonen wie 12/9 an. Die Al-Analyse ergibt einen Al-Gehalt von 14.9 % (ber. 14.36 %). Schmp. ca.  $160^\circ$ .

## (4). Schwingungsspektren

Die IR-Spektren wurden im Bereich von  $200-4000\text{ cm}^{-1}$  mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Geräts, Typ 225 unter Verwendung von CsJ-Scheiben vermessen. Um Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff auszuschliessen, bedienten wir uns der von Weidlein *et al.* beschriebenen Apparatur<sup>9</sup>.

Für die Raman-Spektren stand ein Gerät der Firma Coderg zur Verfügung (PH 1), als Erregerlinie diente die  $6328\text{ \AA}$ -Linie eines He/Ne-Gaslasers (Spectra Physics).

DANK

Herrn Dr. R. Schmitt sind wir für das Registrieren der Raman-Spektren zu Dank verpflichtet. Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Überlassung eines Raman-Gerätes.

## LITERATUR

- 1 J. MÜLLER UND K. DEHNICKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 348 (1966) 261.
  - 2 J. MÜLLER UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 37.
  - 3 F. WELLER, I. L. WILSON UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) C1.
  - 4 N. WIBERG UND B. NERUDA, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 740.
  - 5 K. DEHNICKE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 253.
  - 6 H. BÜRGER, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 1710.
  - 7 K. ZIEGLER UND W. R. KROLL, *Chem. Zentralblatt*, (1964) 16 1897.
  - 8 J. GOUBEAU, E. HEUBACH, D. PAULTIN UND I. WIEDMAIER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 300 (1959) 194.
  - 9 V. KRIEG UND J. WEIDLEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 44.
- J. Organometal. Chem.*, 35 (1972)