

## DIE STABILISIERUNG VON ALUMINIUM(I)-VERBINDUNGEN IN EISENCARBONYL-DERIVATEN

W. PETZ UND G. SCHMID

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

(Eingegangen den 3. August 1971)

### SUMMARY

Aluminium(I) compounds like  $\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$  serve as ligands in  $\{(\text{CO})_3[(\text{CH}_3)_2\text{NAl}]\text{FeBr}_2\}_2$  and some derivatives. These complexes are to be considered as derivatives of  $(\text{CO})_4\text{FeBr}_2$ , in which one CO group is substituted by  $\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$ . The amine groups have the function of bridges and cause the dimeric character of the compounds. The Al-N bonds represent reactive centres. Tetrahydrofuran is co-ordinated to the aluminum atoms, the  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  groups lose their bridging character.  $\text{CO}_2$  has been found to insert into one of the Al-N bonds forming a six-membered ring system, while tributylphosphine substitutes one CO group at the iron atom. The liberated CO molecule is inserted also in the Al-N bonds forming  $\{(\text{CO})_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}][(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{Al}]\text{FeBr}_2\}_2$ . Bonding and structure of the compounds are discussed by mass and IR spectra.

### ZUSAMMENFASSUNG

Aluminium(I)-Verbindungen wie das  $\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$  dienen als Liganden in  $\{(\text{CO})_3[(\text{CH}_3)_2\text{NAl}]\text{FeBr}_2\}_2$  und einigen Derivaten. Diese Komplexe sind als Derivate des  $(\text{CO})_4\text{FeBr}_2$  aufzufassen, in dem eine CO-Gruppe durch  $\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$  substituiert ist. Die Aminogruppen haben Brückenfunktion und bedingen den dimeren Charakter der Verbindung. Die Al-N-Bindungen stellen reaktive Zentren dar. Tetrahydrofuran wird an die Al-Atome koordiniert, wobei die Brückenfunktionen der  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen verloren gehen.  $\text{CO}_2$  schiebt sich unter Bildung eines Sechsrings in eine der Al-N-Bindungen ein, während Tributylphosphin eine CO-Gruppe am Eisen zu substituieren vermag. Das verdrängte CO wird ebenfalls in die Al-N-Bindungen eingeschoben unter Bildung von  $\{(\text{CO})_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}][(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{Al}]\text{FeBr}_2\}_2$ . Die Bindungs- und Strukturverhältnisse werden anhand von Massenspektren und IR-Daten diskutiert.

---

### EINLEITUNG

Während der letzten Jahre gelang wiederholt die Stabilisierung ungewöhnlicher Oxydationsstufen von Hauptgruppenelementen. So konnte formal  $\text{C}^{\text{II}}$  in Carbenkomplexen wie z.B. dem  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OCH}_3^1$ ,  $\text{Si}^{\text{II}}$  in Silylenkomplexen

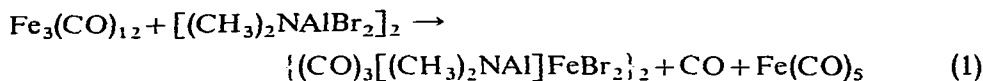
vom Typ  $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(SiX_2)_2^2$  oder  $B^I$  im  $(CO)_4FeBNR_2^3$  fixiert werden, indem Carbene, Silylene oder Borylene als Liganden in Koordinationsverbindungen verwendet wurden. Die Beschaffenheit der Liganden an den betreffenden Elementen ist dabei von ausschlaggebender Bedeutung. Sie müssen befähigt sein, den grossen Elektronenbedarf der Donatoratome C, Si, B zu befriedigen. Daneben kommt einer Rückbindung seitens der Metallatome ebenfalls Gewicht zu. Für die Stabilisierung von  $Al^I$  sollten dieselben Voraussetzungen gegeben sein.

Durch die grundlegenden Arbeiten von Klemm<sup>4</sup> kannte man schon vor etwa 20 Jahren Aluminium(I)-halogenide  $AlX$  ( $X = F, Cl, Br, J$ ). Es handelt sich dabei um stark endotherme Verbindungen, die nur bei sehr hohen Temperaturen existent sind und beim Abkühlen schnell in metallisches Aluminium und  $AlX_3$  zerfallen.

Die für die Darstellung von  $(CO)_4FeBNR_2$  bewährte Methode der Enthalo-genierung von (Dialkylamino)bor-dihalogeniden, die zu (Dialkylamino)borylenen  $BNR_2$  führt, sollte auch für die entsprechenden Aluminiumsysteme geeignet sein. Das Teilchen  $AlNR_2$  müsste ähnlich wie  $SiX_2$  oder  $BNR_2$  in der Lage sein, als Ligand in Koordinationsverbindungen zu fungieren.

#### DARSTELLUNG VON BIS{[(DIMETHYLAMINO)ALUMINIUM]TRICARBONYLEISEN-DIBROMID}, $\{(CO)_3[(CH_3)_2NAl]FeBr_2\}_2$ (I)

Lässt man Trieisendodecacarbonyl  $Fe_3(CO)_{12}$  und überschüssiges (Dimethylamino)aluminium-dibromid  $[(CH_3)_2NAlBr_2]_2$  in siedendem Benzol 10 Std. miteinander reagieren, so entsteht nach Gl. (1)  $\{(CO)_3[(CH_3)_2NAl]FeBr_2\}_2$  (I) in Form eines schwerlöslichen, beigefarbenen Niederschlages.



Die Isolierung von (I) geschieht durch Abfritten des Niederschlages und mehrmaliges Waschen mit Benzol und Pentan, um Reste von  $Fe_3(CO)_{12}$  und  $[(CH_3)_2NAlBr_2]_2$  zu entfernen. Ein Umkristallisieren ist nicht möglich.

(I) ist in allen organischen Lösungsmitteln, mit denen es nicht reagiert, schwerlöslich. Der hier formulierte dimere Charakter der Verbindung konnte deshalb nicht durch Molekulargewichtsbestimmung ermittelt werden. Er folgt jedoch aus den unten diskutierten Reaktionen und dem Massenspektrum. An feuchter Luft tritt augenblicklich Zersetzung unter Rot- später Grünfärbung ein. Dagegen greift trockener Sauerstoff die Verbindung wesentlich langsamer an.

#### EIGENSCHAFTEN UND DISKUSSION DER SPEKTROSKOPISCHEN UNTERSUCHUNGEN

Die Frage nach dem Molekulargewicht von (I) konnte massenspektroskopisch zufriedenstellend beantwortet werden, nachdem Molekulargewichtsbestimmungen wegen der Schwerlöslichkeit scheiterten. Zwar konnte das Molekülion der dimeren Verbindung bei der Massenzahl 746 nicht gefunden werden, da offensichtlich die Carbonylgruppen sehr schnell abgespalten werden, doch deutet der Abbau des Molekülrestes eindeutig auf eine dimere Struktur von (I) hin (Schema 1).

Weitere im Spektrum beobachtete Bruchstücke sind hier nicht berücksichtigt,

## SCHEMA I

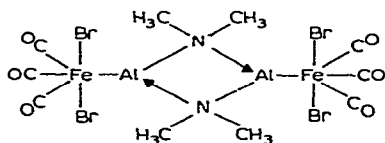
## MASSENSPEKTROSKOPISCHES FRAGMENTIERUNGSSCHEMA FÜR (I)

<i>m/e</i>	Fragment	<i>m/e</i>	Fragment
746		548	
578		533	
563		504	

da sie zur Strukturfrage nicht beitragen. Somit fungieren in (I) die  $N(CH_3)_2$ -Gruppen als Brückenliganden, wie dies bei Amino-Aluminium-Verbindungen allgemein beobachtet wird<sup>5</sup>. Die Koordinationszahl in Amino-Aluminium-Verbindungen wird dadurch von 3 auf 4, bei (I) von 2 auf 3 erhöht, was zusätzliche Stabilisierung bedeutet.

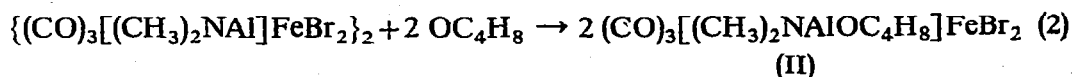
Für die  $Fe(CO)_3$ -Gruppierung sind im IR-Spektrum 3  $\nu(CO)$ -Schwingungen zu erwarten. Man findet 3 Banden bei 1963 sst, 1975 m, und 2008 sst  $cm^{-1}$  sowie eine schwache Schulter bei 2015  $cm^{-1}$  (m = mittel, sst = sehr stark). Die in der Ausgangsverbindung  $[(CH_3)_2NAlBr_2]_2$  bei ca. 500  $cm^{-1}$  auftretenden Schwingungen der  $AlBr_2$ -Gruppen sind nicht mehr zu beobachten, was beweist, dass in (I) die Br-Atome am Eisen gebunden sein müssen.

Die Struktur für (I) lässt sich daher folgendermassen wiedergeben:



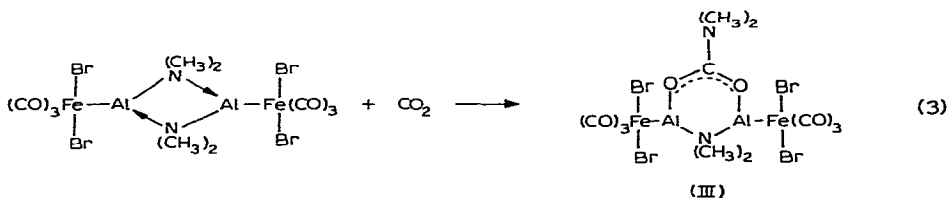
Im übrigen ähnelt (I) weitgehend dem verwandten  $(CO)_4FeBr_2$ , von dem es sich durch Ersatz einer CO-Gruppe durch  $AlN(CH_3)_2$  ableitet. Wie  $(CO)_4FeBr_2$  spaltet auch (I) mit Wasser oder Alkohol spontan sämtliche CO-Gruppen unter Bildung von  $FeBr_2$  ab. Ebenfalls gemeinsam ist die Schwerlöslichkeit in inerten Lösungsmitteln.

Tetrahydrofuran allerdings löst (I) schnell auf, jedoch unter Veränderung des Moleküls. Das Lewis-basische  $OC_4H_8$  hebt die Brückenfunktionen der  $N(CH_3)_2$ -Gruppen auf und wird selbst an die Al-Atome koordiniert.



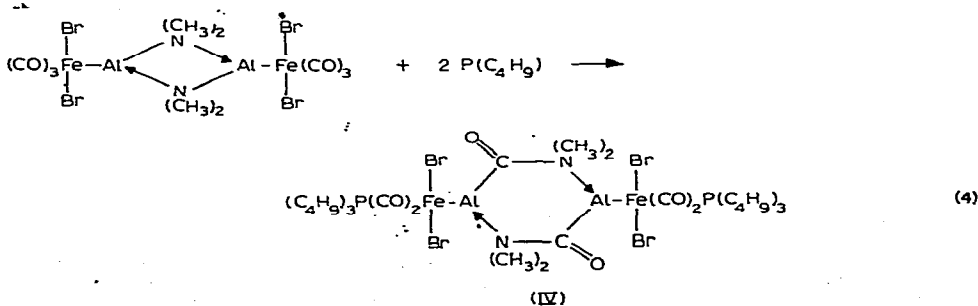
Der monomere Charakter von (II), welches in Form rotbrauner Kristalle isolierbar ist, wird durch das Massenspektrum belegt, in dem keine Bruchstücke mit grösserer Masse als 445 [Molekülon von (II)] auftreten. Es erscheint bemerkenswert, dass Tetrahydrofuranlösungen von (II) paramagnetisch sind. Es gelang deshalb nicht, ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (II) aufzunehmen. Man beobachtet lediglich eine starke Verbreiterung und Hochfeldverschiebung der Lösungsmittelprotonen. ( $\text{OC}_4\text{H}_8$ :  $-1.63$  und  $-3.60$  ppm, Lösung:  $-0.27$  und  $-3.23$  ppm, gemessen gegen TMS als extern. Standard).

Der dimere Charakter von (I) wird ferner durch die Reaktion mit gasförmigem  $\text{CO}_2$  belegt. Von Amino-Aluminium-Verbindungen ist bekannt, dass sie mit  $\text{CS}_2$  und  $\text{CO}_2$  Einschleibsreaktionen eingehen. So reagiert  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{Al}\}_2$  mit  $\text{CS}_2$  zu  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CS}_2)]_3\text{Al}^{16}$ , mit  $\text{CO}_2$  zu  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CO}_2)]_3\text{Al}^{17}$ . Die Umsetzung von (I) mit gasförmigem  $\text{CO}_2$  hatte zum Ziel, eine  $\text{CO}_2$ -Einschiebung in die Al-N-Bindungen zu bewirken. Leitet man dementsprechend mehrere Stunden lang trockenes  $\text{CO}_2$  durch eine Lösung bzw. Suspension von (I) in Benzol, so lässt sich anschliessend braunes (III) isolieren.



Die Tatsache, dass selbst ein grosser Überschuss an  $\text{CO}_2$  nur zu Aufnahme von einem  $\text{CO}_2$ -Molekül pro Komplex führt, erklärt sich aus der Stabilität des gebildeten Sechsrings in (III). Die Anwesenheit der  $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}_2$ -Gruppierung lässt sich IR-spektroskopisch durch 2 Banden bei  $1510$  und  $1605\text{ cm}^{-1}$  beweisen. Die entsprechenden Banden im erwähnten  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CO}_2)]_3\text{Al}$  finden sich bei  $1525$  und  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Der Unterschied zu (III) besteht allerdings darin, dass hier die  $\text{CO}_2$ -Gruppen nur an ein Al-Atom koordiniert sind. Formal hat sich bei dieser Umsetzung an den Bindungsverhältnissen zwischen Eisen und Aluminium nichts geändert.

Die Tendenz, Einschleibsreaktionen in die Al-N-Bindungen von (I) zu ermöglichen, zeigt sich auch bei dessen Umsetzung mit Tributylphosphin.  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$  reagiert mit (I) in Benzol bei Raumtemperatur unter Substitution einer Carbonylgruppe. Das verdrängte  $\text{CO}$  wird jedoch nicht freigesetzt, sondern schiebt sich in die Al-N-Bindungen ein.

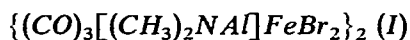


(IV) ist, wohl wegen der Anwesenheit der Trialkylphosphingruppe in Benzol besser löslich als (I). Die rotbraunen Kristalle zeigen auch eine etwas grössere Resistenz gegenüber Luftfeuchtigkeit. Die beiden terminalen CO-Gruppen in (IV) absorbieren im IR-Spektrum bei 2020 und 1970  $\text{cm}^{-1}$ , die N-gebundene Carbonylgruppe bei 1700  $\text{cm}^{-1}$ , was die Verwandtschaft mit einer Säureamidgruppe erkennen lässt. Triphenylphosphin reagiert unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht mit (I). Erst beim Erhitzen in Benzol tritt Reaktion ein, dann allerdings unter Zerstörung des Moleküls. Einziges sicher identifiziertes Reaktionsprodukt ist  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ .

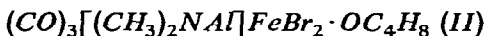
#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Versuche wurden in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Die absolutierten Lösungsmittel wurden frisch destilliert eingesetzt.

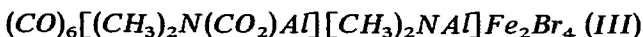
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  wurde nach Literaturvorschrift<sup>8</sup>,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NAlBr}_2]_2$  durch Komproportionierung von  $\{[\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{Al}\}_2$  mit  $\text{AlBr}_3$  erhalten<sup>6</sup>.



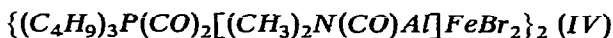
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (2.76 g; 5.58 mMol) und 4.06 g  $[(\text{CH}_3)_2\text{NAlBr}_2]_2$  (8.8 mMol) werden mit 60 ml Benzol versetzt und 10 Stdn. unter Rückfluss umgesetzt. Das entstandene CO-Gas wird in einer Gasbürette aufgefangen und bestimmt. (Gef.: 6.0 mMol CO. Ber.: 5.6 mMol). Die Farbe der Lösung verändert sich während der Reaktion von dunkelgrün nach dunkelbraun. Nach dem Abkühlen wird zur Vervollständigung der Fällung noch mit einigen ml Pentan versetzt. Abfritten des Niederschlags, anschliessendes mehrmaliges Waschen mit Benzol und Pentan und Trocknen i. Vak. ergibt 2.93 g (I) entspr. 71 % bezogen auf  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . (Gef.: Al, 7.3; Br, 44.5; Fe, 14.9; N, 3.3.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Al}_2\text{Br}_4\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_6$  ber.: Al, 7.28; Br, 43.11; Fe, 15.06; N, 3.78 %.) Das gebildete  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  wurde in der Lösung IR-spektroskopisch nachgewiesen.



(I) (0.74 g; 1.0 mMol) werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach einer Stunde engt man i. Vak. auf etwa die Hälfte ein und fällt dadurch (II) als rotbraunen, kristallinen Niederschlag aus. Ausbeute 0.8 g entspr. 90 % bezogen auf (I). (Gef.: Al, 6.1; Br, 36.0; Fe, 12.6.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{AlBr}_2\text{FeNO}_4$  ber.: Al, 6.09; Br, 36.09; Fe, 12.61 %.)



(I) (1.20 g; 1.6 mMol) werden in 50 ml Benzol suspendiert. Man leitet 5–6 Stdn. gasförmiges, getrocknetes  $\text{CO}_2$  ein und erhält 1.2 g (III) (94%) als braunen Niederschlag, der nach dem Abfritten, Waschen mit Pentan i. Vak. getrocknet wurde. (Gef.: Al, 7.5; Br, 42.0; Fe, 14.0; N, 3.3.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Al}_2\text{Br}_4\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_8$  ber.: Al, 6.87; Br, 40.69; Fe, 14.22; N, 3.57%.)



Zu einer Lösung von 0.85 g  $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$  (4.2 mMol) in 50 ml Benzol gibt man unter Rühren 1.25 g (I) (1.7 mMol). Man lässt 4 Tage bei Raumtemperatur reagieren und trennt anschliessend von nicht umgesetztem (I) ab. Die dunkelrot-braune Lösung wird i. Vak. weitgehend eingengt und dann mit Pentan versetzt. Nach längerem Rühren bilden sich aus der zunächst öligen Substanz robraune Kriställchen von (IV).

die abgefrittet, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausbeute 0.8 g entspr. 40% (Gef.: C, 35.2; H, 5.9; Al, 4.7; Br, 31.7; Fe, 11.0; N, 2.5; P, 5.2  $C_{34}H_{64}Al_2Br_4Fe_2N_2O_6P_2$  ber.: C, 35.63; H, 5.61; Al, 4.69; Br, 28.00; Fe, 9.75; N, 2.44; P, 5.39%.)

#### DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 2 G. SCHMID UND H.-J. BALK, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2240.
- 3 G. SCHMID, W. PETZ UND H. NÖTH, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 423.
- 4 W. KLEMM, E. VOSS UND K. GEIERSBERGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 256 (1948) 15.
- 5 E. WIBERG UND A. MAY, *Z. Naturforsch. B*, 10 (1955) 234.
- 6 P. KONRAD, Dissertation, Universität Marburg, 1968.
- 7 W. PETZ UND G. SCHMID, unveröffentl. Versuche.
- 8 G. BRAUER, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. II, Verlag F. Enke, Stuttgart, 1962, S. 1510.

*J. Organometal. Chem.*, 35 (1972)