

Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ mit Aluminium-, Gallium- und Indium-Trimethyl

R. Lechler, H.-D. Hausen und J. Weidlein *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
D-7000 Stuttgart 80 (BR Deutschland)*

(Eingegangen den 20. Mai 1988)

Abstract

GaMe_3 and InMe_3 form distillable, liquid 1/1 adducts with bis(trimethylsilyl)-carbodiimide; Me_3Al on the other hand forms a solid, monomeric insertion product $\text{Me}_2\text{Al}(\text{NSiMe}_3)_2\text{CMe}$. The compound has C_{2v} symmetry and has a planar AlN_2C skeleton from NMR, IR and Raman data. Crystals of this acetamidine are in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $Z = 2$, the structure was refined to an R -value of 0.041.

Zusammenfassung

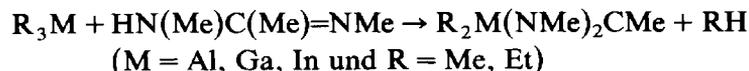
GaMe_3 und InMe_3 bilden mit Bis(trimethylsilyl)carbodiimid flüssige, destillierbare 1/1-Addukte; AlMe_3 hingegen liefert das monomere Einschleppungsprodukt $\text{Me}_2\text{Al}(\text{NSiMe}_3)_2\text{CMe}$, das nach Aussage der NMR-, IR- und Ramanspektren die Symmetrie C_{2v} mit einem planaren AlN_2C -Vierringgerüst besitzt. Die Röntgenstrukturanalyse dieses Acetamidinderivats bestätigt die Strukturvorstellungen: die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$; die Struktur wurde bis zu einem R -Wert von 0.041 verfeinert.

Einleitung

N, N' -Dialkylcarbodiimide, $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$, reagieren mit Elektronenmangelverbindungen der unterschiedlichsten Art entweder unter Insertion in eine der Element-Ligand-Bindungen oder nur in einfachen Lewis-Säure/Base Wechselbeziehungen unter Bildung von Addukten, welche fraglos die Vorstufe auch der Einschubverbindungen darstellen. Wie nachfolgende Zusammenstellung erkennen läßt, neigt das silylierte Carbodiimid $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ bei der Umsetzung mit vielen Metallhalogeniden vornehmlich zur Substitution: unter Abspaltung von Me_3SiHal resultieren Produkte mit $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$, häufiger aber mit $-\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}-$ Strukturelementen.

RN=C=NR/Reaktant mit R =	Reaktionstyp/Reaktionsprodukt	Lit.
Me, i-C ₃ H ₇ /MCl ₅ (M = P, Mo)	Insertion /Cl ₄ M(NR) ₂ CCl	[1,2]
i-C ₃ H ₇ /MCl ₅ (M = Sb, Ta)	Addition /Cl ₅ M · (NR=C=NR)	[3,4]
i-C ₃ H ₇ , c-C ₆ H ₁₁ /MCl ₃ (M = Al, Ga)	Addition /Cl ₃ M · (NR=C=NR)	[4]
i-C ₃ H ₇ /MCl ₄ (M = Sn, Ti)	doppelte Addition /Cl ₄ M · 2(NR=C=NR)	[3,4]
Me ₃ Si/MCl ₅ (M = Sb, Ta)	Substitution /Cl ₄ MNC≡NSiMe ₃	[5,6]
Me ₃ Si/SnCl ₄	Substitution /Cl ₅ Sn ₂ (-NC≡NSiMe ₃) ₃	[7]
Me ₃ Si/PCl ₅	Substitution + Insertion /((Cl ₂ PN ₂ CCl) ₃	[8]
Me ₃ Si/WCl ₆	doppelte Substitution /((Cl ₄ WNC≡N) _n	[6]
Me ₃ Si/H ₃ GeF	doppelte Substitution /H ₃ GeN=C=NGeH ₃	[9]

Auch die Trialkyle des Aluminiums reagieren unter Einschub mit Dialkylcarbodiimiden, allerdings sind die Methylacetamide – als einfachste Vertreter dieser Substanzklasse – in präparativ sinnvollen Ausbeuten nur nach der "HX-Methode" zugänglich [10]:



Die Verbindungen stellen farblose, sublimierbare Feststoffe (für R = Me) bzw. destillierbare Flüssigkeiten (für R = Et) dar, die nach Aussage kryoskopischer Molmassebestimmungen und der Massenspektren dimer vorliegen, und für welche schwingungsspektroskopisch gewellte, aber zentrosymmetrische Achtringstrukturen plausibel gemacht werden konnten [10]. Kristallstrukturanalysen des Dimethylaluminium- und Galliumderivats bestätigen diese Strukturvorhersagen [11].

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen dienen der Klärung des Reaktionsverlaufes der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid mit den Trialkylen der genannten Elemente Al, Ga und In sowie der Charakterisierung der entstehenden Produkte.

Darstellung und Eigenschaften

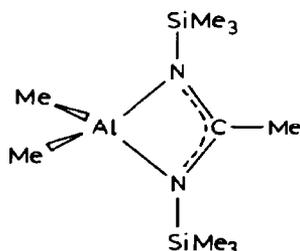
Aluminium-, Gallium- oder Indiumtrimethyl setzt sich mit Me₃SiN=C=NSiMe₃ im Molverhältnis 1/1 (in Cyclohexan als Reaktionsmedium) mit deutlich positiver Wärmetönung um. Nach etwa 2 h fortgesetzten Rührens bei 30–40 °C verbleibt nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum entweder eine farblose, feste Masse (Al) bzw. eine farblose, etwas ölige Flüssigkeit, die zur Reinigung sublimiert bzw. destilliert werden kann. Die Verbindungen sind zwar nicht pyrophor, wohl aber

äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sie lösen sich sehr gut in allen gängigen, aprotischen Lösungsmitteln und erweisen sich nach kryoskopischen Molmassebestimmungen in Benzol ausschließlich als Monomere der stöchiometrischen Zusammensetzung $C_{10}H_{27}MSi_2N_2$. Die Unterschiede im jeweiligen Reaktionsverlauf sind elementaranalytisch etwas problematisch, spektroskopisch aber sehr einfach nachzuweisen. Danach bilden $GaMe_3$ und $InMe_3$ mit $Me_3SiNCNSiMe_3$ (auch bei variiertem Mengenverhältnis und Reaktionstemperaturen bis $100^\circ C$) nur 1/1-Additionsverbindungen, wogegen mit $AlMe_3$ (über die nicht isolierbare Adduktstufe hinaus) eine monomere Einschubverbindung entsteht. Die wichtigsten physikalischen Konstanten der drei Carbodiimidderivate sind:

$Me_2Al(NSiMe_3)_2CMe$ (I)	Fp. $60-61^\circ C$, Subl. $60-63^\circ C/0.01$ torr
$Me_3Ga \cdot (NSiMe_3)_2C$ (II)	Kp. $38-40^\circ C/5$ torr
$Me_3In \cdot (NSiMe_3)_2C$ (III)	Kp. $30-32^\circ C/0.1$ torr

Spektren und Strukturen

Im Protonenresonanzspektrum der Aluminiumverbindung I findet man drei Singulettsignale, deren Flächenverhältnisse die Zuordnung zu den Al-, Si- und C-Methylprotonen problemlos ermöglichen. Das breitbandenkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt Resonanzlinien für vier verschiedene Kohlenstoffatome, wobei vor allem die Tieffeldverschiebung des zentralen NCN-Kohlenstoffs von 124.5 ppm im Ausgangscarbodiimid [12] auf 181 ppm für I die grundlegende Änderung der Bindungsverhältnisse innerhalb dieses NCN-Fragments signalisiert. Für das Einschubprodukt I kommt demnach folgende Vierringstruktur der Molekülsymmetrie C_{2v} in Betracht:



Monomere Dimethylaluminiumverbindungen mit analoger Ringstruktur sind relativ selten, was auf die – im Vergleich zu höhergliedrigen Ringen von Assoziaten – erheblich größere Ringspannung zurückgeführt werden kann. Gute Analogien bestehen aber zu Dimethylaluminiumderivaten N,N' -arylierter oder -silylierter Phosphorane [13–15].

Die Carbodiimidverbindungen II und III sind nach ihren NMR-Spektren als reine 1/1-Addukte zu definieren, auch wenn die Messungen bei Raumtemperatur aufgrund (intermolekularer) Austauschvorgänge jeweils nur ein Einzelsignal für die beiden nicht äquivalenten Silylreste erkennen lassen. Das ^{13}C -Spektrum von II zeigt aber zweifelsfrei den Strukturertalt der Carbodiimidgruppe auf, wofür die Lage des NCN-Resonanzsignals mit knapp 128 ppm hinreichende Beweiskraft besitzt. Die Werte der chemischen Verschiebungen der Verbindungen I–III und einiger Vergleichssubstanzen sind in Tab. 1 enthalten.

Tabelle 1

Werte der chemischen Verschiebungen (δ in ppm)

Verbindung		$\delta(\text{SiCH}_3)$	$\delta(\text{MCH}_3)$	$\delta(\text{CCH}_3)$	$\delta(\text{NCN})$	Lösungsm.	Lit.
$\text{Me}_2\text{Al}(\text{NSiMe}_3)_2\text{PPh}_2$	^1H	-0.183	-0.633	7.43(PPh) ^a		CH_2Cl_2	[13]
$\text{Me}_2\text{Al}(\text{NSiMe}_3)_2\text{CMe}$	^1H	0.18	-0.25	1.80	181.0	C_6D_6	
	^{13}C	1.47	-9.43	23.80		C_6D_6	
$[\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe})_2\text{CMe}]_2$	^1H	-	-0.40	1.38		C_6D_6	[10]
$\text{Me}_3\text{Ga} \cdot (\text{NSiMe}_3)_2\text{C}$	^1H	0.21	-0.16	-	127.8	C_7D_8	
	^{13}C	1.497	-1.869	-		C_6D_6	
$[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{NMe})_2\text{CMe}]_2$	^1H	-	-0.11	1.44		C_6D_6	[10]
$\text{Me}_3\text{In} \cdot (\text{NSiMe}_3)_2\text{C}$	^1H	0.20	0.06	-		C_6D_6	
$[\text{Me}_2\text{In}(\text{NMe})_2\text{CMe}]_2$	^1H	-	-0.03	1.41		C_6D_6	[10]
$\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$	^1H	0.18	-	-	124.5	C_6D_6	[12]
	^{13}C	1.49	-	-		C_6D_6	

^a Phenylmultiplett.

In den Schwingungsspektren der Verbindungen I–III gehört die Absorptionsbande bzw. Ramanlinie von höchstem Aussagewert der asymmetrischen Streckbewegung des NCN-Molekülfragments an. Sie wird für die Addukte II und III mit knapp 2200 cm^{-1} im Vergleich zum Silylcarbodiimid [16] nur unwesentlich verschoben aufgefunden, während sie für das Einschleppungsprodukt I eine drastische Erniedrigung auf etwa 1470 cm^{-1} erfährt, was den Übergang von der Carbodiimid- zur Amidinfunktion ($-\text{N}=\text{C}=\text{N}- \rightarrow >\text{N} \cdots \text{C} \cdots \text{N}<$) darlegt.

Die Spektren von II und III stellen faktisch die Überlagerung der jeweiligen Eduktspektren dar, wobei sich die Adduktbildung einerseits in der fehlenden IR/Ramanalternanz der wichtigen $\text{SiN}=\text{C}=\text{NSi}$ -Skelettschwingungen, andererseits in typischen Verschiebungen der MC_3 -Moden zu erkennen gibt. In Tab. 2 sind deshalb nur diese wichtigeren Unterschiede aufgelistet.

Tabelle 2

Wichtige IR- und Ramanfrequenzen der Addukte II und III^a

Verbindung		$\nu_{as}(\text{NCN})$	$\nu_s(\text{NCN})$	$\nu_{as}(\text{SiN})$	$\nu_s(\text{SiN})$	$\nu_{as}(\text{MC}_3)$	$\nu_s(\text{MC}_3)$
$\text{Me}_3\text{Ga} \cdot \text{N}(\text{SiMe}_3)=\text{C}=\text{NSiMe}_3$	IR	2191vs		734sm	481wm	552sm	519vw
	RE	2190vvw	1515sm		485s	555wm	521vvs
$\text{Me}_3\text{In} \cdot \text{N}(\text{SiMe}_3)=\text{C}=\text{NSiMe}_3$	IR	2189vs		737m	487	487s	467vw
	RE	2190vw	1485w	737vw	488	488m	468vvs
$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ [16,18]	IR	2203vs	ia	733m	ia	-	-
	RE	v	1516m	v	475s		
Me_3Ga [19]	IR					570sm	ia
	RE					570m	521vvs
Me_3In (Lösung) [20]	IR					495s	ia
	RE					495m	476vvs

^a Alle Angaben in cm^{-1} ; es bedeuten: s = stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr bzw. verboten und ia = inaktiv. Es handelt sich – mit Ausnahme von InMe_3 – durchweg um die Spektren der reinen, flüssigen Verbindungen.

Für I bietet sich zum Vergleich das Schwingungsspektrum der homologen *N*-Methylacetamidinverbindung $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe})_2\text{CMe}]_2$ an [10]; allerdings werden beim Übergang vom dimeren Acht- zum monomeren Vierring I auch für übereinstimmende Gruppierungen mehr oder minder ausgeprägte Schwingungsveränderungen zu erwarten sein. Beispielsweise bedingt die Verkleinerung des NCN-Bindungswinkels eine deutliche Verringerung der Frequenzdifferenz $\nu_{as} - \nu_s(\text{NCN})$ von 63 auf knapp 20 Wellenzahlen. Daß dieser Frequenzunterschied nicht nur winkelabhängig ist, sondern entscheidend auch durch die N- und C-Liganden der Amidinogruppe beeinflusst wird, zeigt u.a. eine systematische, spektroskopische Studie an Carboxylaten [17].

Tabelle 3

IR- und Ramanfrequenzen von $\text{Me}_2\text{Al}(\text{NSiMe}_3)_2\text{CMe}$ (I) ^a

IR (fest)	Raman (fest)	Raman (C ₆ H ₆ -Lös.)	Zuordnung
2960s	2966s	2961m,dp	$\nu_{as}(\text{CH}_3(\text{Si}))$
2930m	2931mw	2930w,dp	$\nu_{as}(\text{CH}_3(\text{Al} + \text{C}))$
2895mw,br	2901vs 2891sh	2903vs,p 2893sh,p	$\nu_s(\text{CH}_3(\text{Si} + \text{Al}))$
2820mw	2820w		$2 \times \delta_{as}(\text{CH}_3)$
1468vvs,br			$\nu_{as}(\text{NCN})$
	1448m,br	1450sm,p	$\nu_s(\text{NCN})$
1408mw	1410w	1411mw,tp	$\delta_{as}(\text{CH}_3(+\text{LM}))$
	1360vw	1361w,dp	$\delta_{as}(\text{CH}_3(\text{C}))$
1263sh		1263w,p	$\delta_s(\text{CH}_3(\text{Si}))$
1254s	1256w,br	1255vw,dp	
1185m	1181mw		$\delta_s(\text{CH}_3(\text{Al}))$
1135mw	1138vw		$\nu(\text{C}-\text{C})(+\delta_s(\text{NCN}))$
1018m,br		LM	$\rho(\text{CH}_3(\text{C}))$
845vs,br	846 839 } w		$\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$
800mw	801w	801w,p	$\delta_s(\text{NCN})(+\nu(\text{C}-\text{C}))$
	775vw	774vw,dp	
753m	760vw,sh 748vw	757sh,dp 749w,p	$\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$
710w,sh			$\nu_{as}(\text{AlC}_2) + \nu_{as}(\text{SiC}_3) + \rho(\text{CH}_3(\text{Al}))$
688sm	690m	690m,dp	
653mw			$\gamma(\text{NCN})$
620w	636vvs	637vs,p	$\nu_s(\text{SiC}_3)$ (Gleich- + Gegentakt)
580mw	587mw	589mw,p	$\nu_s(\text{AlC}_2)$
550w			$\nu(\text{SiN})$ (Gegentakt)
420mw	423sm	423s,p	$\nu_s(\text{AlN}_2) + \nu(\text{SiN})$ (Gleicht.)
	374mw	380mw,p 345vww,dp	
			$\delta_s(\text{SiC}_3) + \delta(\text{SiNC})$
308m			$\delta(\text{SiNC}) + \delta(\text{AlC}_2)$
	272m	265mw,tp	$\delta_{as}(\text{SiC}_3) + \rho(\text{SiC}_3) + \delta(\text{AlN}_2)$
	231m	230w,sh,dp 186mw,p	

^a Alle Angaben in cm^{-1} ; Abkürzungen der Intensitätsangaben s. Tab. 2, zusätzlich: sh = Schulter, br = breit, p = polarisiert, dp = depolarisiert und LM = Bereich von Lösungsmittelbanden überdeckt.

Unser Dimethylaluminium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)acetamidin (I) der Symmetrie C_{2v} fordert (abgesehen von wenigen Moden der Schwingungsrasse A_2) ausschließlich koinzidierende IR- und Ramanbanden. Für die wichtigen Gerüstschwingungen ist diese Forderung zufriedenstellend erfüllt, so daß wir an dieser höchstsymmetrischen Molekülform festhalten wollen, obgleich die schwingungsspektroskopischen Kriterien auch Modellen geringerer Symmetrie entsprechen. In Tab. 3 sind die IR- und Ramandaten des festen und gelösten Amidins I nebst den Zuordnungsvorschlägen zusammengefaßt.

Röntgenstruktur von $\text{Me}_2\text{Al}(\text{NSiMe}_3)_2\text{CMe}$ (I)

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von I erhielten wir durch langsame Vakuumsublimation bei knapp 60°C . Die Separierung mußte aufgrund der extremen Empfindlichkeit unter Schutzgas vorgenommen werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ [21] mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristalldaten und Angaben zur Tieftemperaturmessung bei etwa -110°C sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden mit Hilfe des Programms SHELXS-86 [22], welches die Lagen sämtlicher Nichtwasserstoffatome lieferte. Die Positionen der H-Atome konnten anschließenden Differenz-Fouriersynthesen entnommen werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erfolgte für die Wasserstoffatome mit isotropen, für die übrigen Atome abschließend auch mit anisotropen Temperaturparametern (jeweils volle Matrix). Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tab. 5–7 enthalten. Zur Veranschaulichung der Molekülstruktur sowie der Atombenennungen dient Fig. 1; die stereoskopische Darstellung eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur ist in Fig. 2 gegeben.

Tabelle 4

Kristalldaten und Angaben zur Intensitätsmessung für I ^a

Raumgruppe [21] $P\bar{1}$			
<i>a</i> (pm)	855.8(1)	α ($^\circ$)	92.12(1)
<i>b</i> (pm)	934.0(1)	β ($^\circ$)	103.64(1)
<i>c</i> (pm)	1128.3(2)	γ ($^\circ$)	105.56(1)
<i>V</i> (pm ³ × 10 ⁻⁶)		839.4(2)	
<i>Z</i>		2	
<i>d</i> _{rönt.} (g/cm ³)		1.02	
μ (Mo- K_α) (cm ⁻¹)		1.21	
Kristallgröße (cm)		0.05 × 0.05 × 0.04	
Meßbereich (ω -scan)		$2^\circ < 2\theta < 55^\circ$	
<i>N</i> _m ^b		3844	
<i>N</i> ₀		3368	
<i>R</i> ₁		0.045	
<i>R</i> ₂		0.041	

^a In dieser und den folgenden Tabn. bedeuten die Zahlen in Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen. ^b *N*_m: Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe; *N*₀: Zahl der beobachteten Reflexe. Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet gewertet. $R_1 = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$. $R_2 = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w |F_0|^2]^{1/2}$.

Tabelle 5

Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome. (Der Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2)$ ist in Einheiten von pm^2 angegeben)

Atom	x/a	y/b	z/c	U
Al	1129(<1)	4407(<1)	7619(<1)	263(3)
Si(1)	1848(<1)	8201(<1)	7899(<1)	287(3)
Si(2)	-3083(<1)	2685(<1)	6955(<1)	256(3)
N(1)	713(2)	6336(2)	7656(2)	281(8)
N(2)	-1255(2)	4147(2)	7252(2)	277(8)
C(0)	-927(3)	5628(3)	7377(2)	268(9)
C(1)	-2262(4)	6415(4)	7224(3)	359(11)
C(2)	2063(4)	3853(4)	9219(3)	440(13)
C(3)	1906(4)	3953(4)	6206(3)	418(12)
C(11)	1413(5)	9190(4)	9186(3)	465(13)
C(12)	1416(5)	9141(4)	6489(3)	476(14)
C(13)	4060(4)	8162(4)	8305(3)	438(13)
C(21)	-2353(4)	983(3)	7030(3)	350(11)
C(22)	-4266(4)	2773(4)	8130(3)	388(12)
C(23)	-4423(4)	2666(4)	5402(3)	439(13)

Tabelle 6

Ortsparameter ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome

Atom	x/a	y/b	z/c	U^a
H(111)	215(6)	1008(5)	937(4)	910(148)
H(112)	32(6)	936(5)	894(4)	1036(159)
H(113)	142(5)	865(4)	984(3)	643(111)
H(121)	20(4)	912(3)	621(3)	511(91)
H(122)	194(5)	1013(4)	653(3)	695(114)
H(123)	167(4)	866(4)	584(3)	494(92)
H(131)	490(4)	916(4)	849(3)	588(98)
H(132)	424(4)	762(4)	889(3)	550(100)
H(133)	428(5)	771(4)	756(4)	819(126)
H(211)	-169(5)	93(4)	777(3)	678(114)
H(212)	-326(5)	12(4)	688(3)	611(103)
H(213)	-176(4)	99(4)	641(3)	593(101)
H(221)	-506(4)	199(4)	807(3)	505(95)
H(222)	-356(5)	291(4)	880(4)	698(122)
H(223)	-468(4)	367(4)	810(3)	458(84)
H(231)	-383(5)	263(4)	481(3)	646(108)
H(232)	-547(5)	187(4)	518(3)	711(114)
H(233)	-474(5)	355(4)	536(3)	665(112)
H(21)	178(6)	286(5)	920(4)	1049(162)
H(22)	318(4)	436(4)	956(3)	493(91)
H(23)	143(5)	410(4)	979(3)	744(117)
H(31)	306(5)	449(4)	629(4)	861(132)
H(32)	178(4)	289(3)	605(3)	418(79)
H(33)	132(4)	423(4)	551(3)	555(98)
H(11)	-208(5)	719(4)	693(3)	682(123)
H(12)	-316(7)	582(6)	689(5)	1414(232)
H(13)	-258(6)	676(5)	795(4)	1016(151)

^a s. dazu Tab. 5. Bis auf die letzte Ziffer stimmen die Indizes der H-Atome mit denen der zugehörigen C-Atome überein. Die Listen der beobachteten und berechneten Strukturparameter sowie der anisotropen Temperaturparameter können vom Autor H.-D.H. angefordert werden.

Tabelle 7

Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) für $\text{Me}_2\text{Al}(\text{NSiMe}_3)_2\text{CMe}$ (I) und, soweit vergleichbar, für $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe})_2\text{CMe}]_2$ (Ia)

Abstände	I	Ia ^a	Winkel	I	Ia ^a	Winkel	I
Al-N(1)	192.8(2)	192.3(1)	N(1)-Al-N(2)	70.4(1)	111.6(1)	N(1)-Si(1)-C(13)	103.9(1)
Al-N(2)	192.9(2)	192.8(1)	Al-N(1)-C(0)	88.2(1)	122.6(1)	C(11)-Si(1)-C(12)	110.2(2)
N(1)-C(0)	133.6(3)	133.1(1)	N(1)-C(0)-N(2)	113.0(2)	118.5(1)	C(11)-Si(1)-C(13)	109.9(2)
N(2)-C(0)	133.1(3)	132.9(1)	C(0)-N(2)-Al	88.3(1)	120.2(1)	C(12)-Si(1)-C(13)	110.2(2)
Al-C(2)	194.3(3)	196.9(1)	N(1)-Al-C(2)	114.5(1)	105.7(1)	Al-N(2)-Si(2)	137.8(1)
Al-C(3)	194.1(4)	197.9(1)	N(1)-Al-C(3)	113.0(1)	110.7(1)	C(0)-N(2)-Si(2)	133.8(2)
C(0)-C(1)	149.7(5)	150.9(2)	N(2)-Al-C(2)	114.0(1)	110.7(1)	N(2)-Si(2)-C(21)	104.3(1)
N(1)-Si(1)	172.7(2)		N(2)-Al-C(3)	113.7(1)	105.5(1)	N(2)-Si(2)-C(22)	111.3(1)
Si(1)-C(11)	185.6(4)		C(2)-Al-C(3)	120.8(2)	112.5(1)	N(2)-Si(2)-C(23)	111.1(1)
Si(1)-C(12)	185.4(4)		N(1)-C(0)-C(1)	123.7(2)	121.0(1)	C(21)-Si(2)-C(22)	110.2(2)
Si(1)-C(13)	185.0(4)		N(2)-C(0)-C(1)	123.3(2)	120.5(1)	C(21)-Si(2)-C(23)	109.5(2)
N(2)-Si(2)	173.1(2)		Al-N(1)-Si(1)	138.5(1)		C(22)-Si(2)-C(23)	110.3(2)
Si(2)-C(21)	185.5(3)		C(0)-N(1)-Si(1)	133.2(2)			
Si(2)-C(22)	186.0(4)		N(1)-Si(1)-C(11)	111.4(1)			
Si(2)-C(23)	185.1(3)		N(1)-Si(1)-C(12)	111.3(1)			

Mittelwerte: C-H-Bindungsabstände 0,93, Bindungswinkel H-C-H 107, Si-C-H 111, Al-C-H 111, C-C-H 115

^a Für Ia [11] ist die Nomenklatur der Atome dem hier verwendeten Schema angepaßt worden.

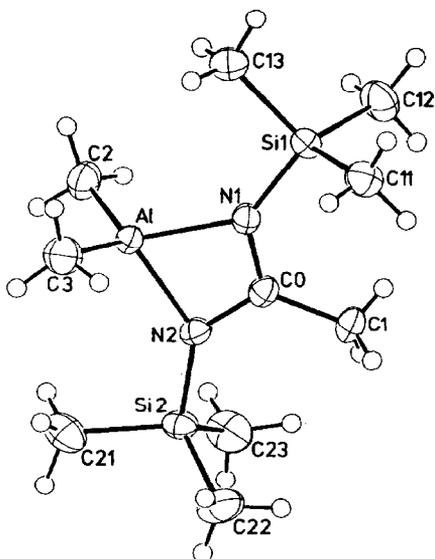


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{Me}_2\text{Al}(\text{NSiMe}_3)_2\text{CMe}$ (I). Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP [23] verwendet.

Das Amidin I ist auch im Kristallverband monomer, zusätzliche Koordinationen zu Nachbarmolekülen sind nicht nachweisbar. Das Zentralatom Al bildet mit der zweizähligen Amidinogruppe einen planaren Vierring aus, in dieser $\text{AlN}(1)\text{N}(2)\text{C}(0)$ -Ebene liegen noch die Atome C(1) sowie (mit minimalen Abweichungen von 0.5 bis 1.5 pm) auch die Atome Si(1) und Si(2). Auch die Atome C(2), C(3), Al, C(0) und C(1) bilden eine praktisch ideale Ebene, die ihrerseits mit 89.5° nahezu senkrecht zur Vierringebene orientiert ist. Die vorgeschlagene Molekülsymmetrie C_{2v} ist damit erwiesen.

Vergleicht man die Bindungsabstände von I mit denen der homologen, zweifach assoziierten *N*-Methylverbindung $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe})_2\text{CMe}]_2$, so findet man erstaunlicherweise nur für die Al–C-Bindungen nennenswertere Unterschiede von 2–3 pm [11], während die Al–N, N–C und C–C-Bindungsabstände praktisch identisch sind. Überaus krasse, aber auch zu erwartende Diskrepanzen bestehen bei den äquivalenten Bindungswinkeln, deren Änderungen bereits zur Klärung schwingungs-

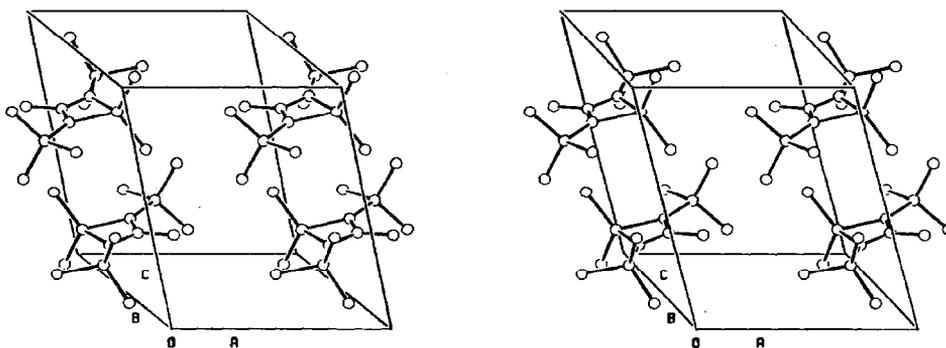
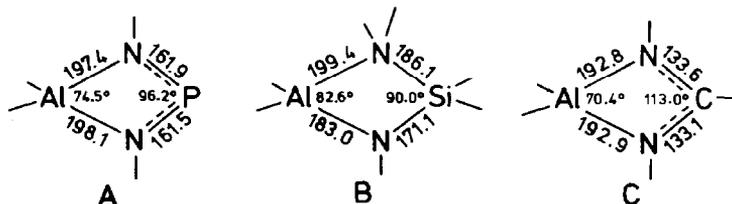


Fig. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von I.

spektroskopischer Unterschiede herangezogen wurden. In Tab. 7 sind die vergleichbaren Abstände und Winkel des homologen *N*-Methylacetamids mit angegeben.

In der Literatur ist nur spärliches Vergleichsmaterial mit röntgenographischen Angaben zu Verbindungen mit AlN_2X -Grundgerüsten zu finden:



$\text{Me}_2\text{Al}(\text{NAr})_2\text{P}$ (mit $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Bu}^t\text{-2,4,6}$) [14] besitzt ebenfalls ein planares Vierlingskelett (Modell A), die Al–N–Abstände und der N–Al–N-Bindungswinkel unterscheiden sich nur um 4–5 pm bzw. 4° von den Werten des Silylamids I (Modell C). Modell B stellt das Grundgerüst des intramolekularen Dichloro-Addukts $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{NBu}^t)(\text{NHBu}^t)\text{SiMe}_2$ dar [24]. Das Skelett ist stark verzerrt und nicht planar, außerdem ist die Verbindung über ein Paar schwacher Al–Cl \cdots H–N-Brücken zu locker assoziierten Dimeren verknüpft, so daß nur sehr bedingt Vergleiche mit I möglich sind. Für die Bildung und Stabilisierung der AlN_2X -Vierlingsstrukturen scheint aber bei allen drei Beispielen die Größe und Sperrigkeit der *N*-Substituenten von ausschlaggebender Bedeutung zu sein.

Experimentelles

In eine Lösung von 9.73 g (52.19 mmol) $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$ in 20 ml Cyclohexan werden bei Raumtemperatur 5 ml (3.76 g = 52.15 mmol) AlMe_3 innerhalb von 5–10 min zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von etwa 2 h bei $30\text{--}40^\circ\text{C}$ entfernt man das Lösungsmittel unter etwas vermindertem Druck und sublimiert die verbleibende, weiße und feste Masse bei $60\text{--}63^\circ\text{C}$ und 0.01 torr. I fällt dabei in Form klarer, quaderförmiger Kristalle an. Die Ausbeute liegt nach diesem Reinigungsschritt bei etwa 80%, bezogen auf AlMe_3 .

Wie oben beschrieben sind auch äquimolare Mengen an GaMe_3 und InMe_3 mit $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$ umgesetzt worden (6.27 g (54.60 mmol) GaMe_3 und 10.2 g (54.72 mmol) bzw. 8.18 g (51.15 mmol) InMe_3 und 9.55 g (51.23 mmol) Silylcarbodiimid). Nach Entfernung des Lösungsmittels sind die entstandenen, farblosen Flüssigkeiten unter vermindertem Druck destilliert worden. Die Ausbeuten an II und III liegen bei 90%. Bei den nachfolgend aufgelisteten Analysenergebnissen konnte bei I nur der "aktive", als Methan abspaltbare Al-Methylanteil bestimmt werden; die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten kryoskopisch an 0.04–0.08 molalen, benzolischen Lösungen.

	Analysen (Gef. (ber.) (%))				Molgew.
	M	C	H	N	
$\text{Me}_2\text{Al}(\text{NSiMe}_3)_2\text{CMe}$ (I)	10.40 (10.43)	11.15 (11.63)	(AlMe_2)	10.22 (10.83)	252 ± 5 258.49
$\text{Me}_3\text{Ga} \cdot (\text{NSiMe}_3)_2\text{C}$ (II)	23.00 (23.24)	39.45 (39.27)	9.05 (9.04)	9.40 (9.31)	295 ± 3 301.23
$\text{Me}_3\text{In} \cdot (\text{NSiMe}_3)_2\text{C}$ (III)	32.85 (33.14)	34.22 (34.67)	7.57 (7.85)	7.92 (8.08)	338 ± 4 346.33

Die Schwingungsspektren sind mit den Geräten Perkin-Elmer 283 und Coderg PH 0 (Anregung mit der 4880 Å-Linie eines Argonlasers) registriert worden, für die NMR-Messungen standen Bruker-Geräte der Typen WP-60 und CXP-300 zur Verfügung.

Alle röntgenographischen Messungen erfolgten bei etwa -110°C an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer Syntex P₂₁ mit Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator). Die optimierten Winkelwerte 2θ , ω und χ von 25 ausgesuchten Reflexen ($25^{\circ} < 2\theta < 40^{\circ}$) und deren Verfeinerung lieferten die Gitterkonstanten. Die Messung der Intensitäten erfolgte über einen Bereich von 2° mit ω -scan, die Abtastgeschwindigkeit variierte hierbei in Abhängigkeit von der Intensität zwischen 2 und $30^{\circ}/\text{min}$. Die Umrechnung der Intensitäten in relative Strukturformfaktoren erfolgte nach Standardmethoden, dabei waren die F_0 -Werte mit Gewichten versehen, für deren Berechnung die Standardabweichungen aufgrund der statistischen Fehler der Messung dienten. Auf eine Korrektur des Absorptionsfehlers konnte verzichtet werden. Die kristallographischen Berechnungen wurden mit den Programmsystemen X-Ray [25] auf der Rechenanlage CRAY-2 des Universitätsrechenzentrums sowie XTL [26] auf einem NOVA-1200 Rechner durchgeführt. Für die Berechnung der Atomformfaktoren lagen die Werte von Cromer und Mann [27], bei Wasserstoffatomen diejenigen von Stewart et al. [28] zugrunde.

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten durch Sachmittel.

Literatur

- 1 H.P. Latscha und B. Hormuth, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 281; W. Weller, Dissertation Universität Stuttgart, 1982.
- 2 W. Schwarz, G. Rajca, J. Weidlein und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 525 (1985) 143.
- 3 G. Rajca, Dissertation Universität Stuttgart 1985; H.-D. Hausen, W. Schwarz, G. Rajca und J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1223.
- 4 D. Kottmair-Maieron, Diplomarbeit Universität Stuttgart, 1987.
- 5 G. Rajca, W. Schwarz und J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1219.
- 6 G. Rajca und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 538 (1986) 36.
- 7 R. Reischmann, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 557 (1988) 123.
- 8 H.-D. Hausen, G. Rajca und J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 839.
- 9 S. Cradock und E.A.V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1423.
- 10 F. Gerstner und J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 24.
- 11 H.-D. Hausen, F. Gerstner und W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, 145 (1978) 277.
- 12 J.E. Drake, B.M. Glinceviski, H.E. Henderson und C. Wong, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 1162; R. Reischmann, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1986.
- 13 H. Schmidbaur, K. Schwirten und H.-H. Pickel, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 564; s. auch H. Schmidbaur, *Adv. Organomet. Chem.*, 9 (1970) 259.
- 14 P.B. Hitchcock, H.A. Jasmin, M.F. Lappert und H.D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1634.
- 15 V.D. Romanenko, V.F. Shul'gin, A.I. Brusilovets, V.V. Skopenko und L.N. Markovskii, *Zh. Obsh. Khim.*, 52 (1982) 2648 (russ.); *J. Gen. Chem. USSR*, 52 (1982) 2344 (engl.).
- 16 J.E. Drake, R.T. Hemmings und E. Henderson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 366.
- 17 A.S. Blösl, W. Schwarz und A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 474 (1981) 51.
- 18 R. Reischmann, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1986.

- 19 J.R. Durig und K.K. Chatterjee, *J. Raman Spectrosc.*, 11 (1981) 168; D.C. McKean, G.P. McQuillan, J.L. Duncan, N. Shephard, B. Munro, V. Fawcett und H.G.M. Edwards, *Spectrochim. Acta*, 43A (1987) 1405.
- 20 J.R. Hall, L.A. Woodward und E.A.V. Ebsworth, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1249; J. Karschin, Zulassungsarbeit, Universität Stuttgart, 1979.
- 21 International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 22 G.M. Sheldrick in G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Hrsg.), *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, Oxford, 1985, S. 175 ff.
- 23 C.-K. Johnson, Ortep Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1965.
- 24 M. Veith, H. Lange, O. Recktenwald und W. Frank, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 273.
- 25 J.M. Stewart, P.A. Machin, C.W. Dickinson, H.L. Ammon, H. Heck und H. Flack, *X-Ray System of Crystallographic Programs*, University of Maryland, Maryland, 1976.
- 26 XTL/E-XTL-Programmsystem zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Syntex Analytical Instruments, Inc. Cupertino, Kalifornien, 1976.
- 27 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, A24 (1968) 321.
- 28 R.T. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.