Studien zur Reaktivität des viergliedrigen basenstabilisierten Iminoalans [(Me₃N)HAINDipp]₂ mit elementarem Iod

Tillmann Bauer, Stephan Schulz* und Martin Nieger

Bonn, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 2004.

Professor Michael Veith zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Reaktion des basenstabilisierten Iminoalans $[(Me_3N)HAINDipp]_2$ (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) mit Iod erfolgt unter Substitution des hydridischen H-Atoms am Al und gleichzeitiger Bildung von HI, welches anschließend den Lewis-basischen Iminstickstoff protoniert. Es bildet sich ein Reaktionsgemisch aus

Studies on the Reactivity of the Four-membered Base-stabilized Iminoalane [(Me₃N)HAINDipp]₂ with Elemental Iodine

Abstract. The base-stabilized iminoalane $[(Me_3N)HAINDipp]_2$ (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) reacts with iodine under substitution of the hydridic H atom at the Al center and formation of HI, which subsequently protonates the Lewis basic imin nitrogen. A mixture of [DippN{AII₂(NMe₃)}₂] (1), [DippN(H)AII₂(NMe₃)] (2), $[{DippN(H)}_2AII(NMe_3)]$ (3) and DippNH₂ is formed. 1–3 were identified by spectroscopic methods (¹H, ¹³C, IR, and mass spectroscopy), 1 and 2 also by single crystal X-ray diffraction.

Keywords: Main group elements; Aluminum; Iodine

Einleitung

Die Synthese von Iminoalanen [RAINR']_x, in denen die Alund N-Atome die Koordinationszahl drei einnehmen, wurde in der Vergangenheit insbesondere unter bindungstheoretischen Gesichtspunkten vorangetrieben. So wurde das in Anlehnung an das erstmals von *Stock* und *Poland* synthetisierte Borazin $B_3N_3H_6$ auch Alumazen genannte [MeAINDipp]₃ (I) (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) [1] als Quasiaromat beschrieben, auch wenn es sich hierbei, wie auch bei Borazin selber, nicht um eine aromatische Verbindung handelt [2]. Neben diesem bis heute einzigen sechsgliedrigen Iminoalan wurden einige viergliedrige Ringe II [3] sowie ein monomeres Iminoalan III synthetisiert [4], wobei sich die Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden als essentiell herausstellte.

Über die chemische Reaktivität derartiger Iminoalane ist erstaunlicherweise bislang nur wenig bekannt. Lediglich das Alumazen [MeAlNDipp]₃ wurde diesbezüglich in den vergangenen Jahren untersucht. Dabei zeigte sich, daß Reaktionen mit $O=P(OMe)_3$ (Adduktbildung), $O=P(OSiMe_3)_3$

```
Email: sschulz@uni-bonn.de
```





(Substitution Al-Me), RSi(OH)₃, RSi(NH₂)₃ (Addition von O-H bzw. N-H an Al-N) und Me₃SnF (Substitution AlMe) unter Erhalt des sechsgliedrigen Al₃N₃-Ringes verlaufen [5], während die Reaktion mit Phosphonsäuren RPO(OH)₂ (R = Ph, *t*-Bu) zum vollständigen Zerfall des sechsgliedrigen Ringes führt [5b].

Wir berichteten kürzlich über die Synthese des basenstabilisierten viergliedrigen Iminoalans [(Me₃N)HAINDipp]₂ [6]. [(Me₃N)HAINDipp]₂ ist nach dem von *Uhl* et al. synthetisierten THF-stabilisierten Iminoalan [(thf)*t*-BuAIN-SiMe₃]₂ [7] erst das zweite Beispiel einer derartigen basenstabilisierten Verbindung. Im Unterschied zu den bislang synthetisierten Iminoalanen ist [(Me₃N)HAINDipp]₂ nicht ausschließlich mittels sterisch anspruchsvoller Substituenten stabilisiert, sondern trägt am Aluminiumatom lediglich ein H-Atom. Aufgrund der generell großen Reaktivität von Al-H-Gruppen gegenüber Substitutions- bzw. Einschubre-

^{*} Priv.-Doz. Dr. S. Schulz Gerhard-Domagk-Straße 1

⁵³¹²¹ Bonn

Tel.: +49(228)73-5326

Fax: +49(228)73-5327

aktionen verspricht [(Me₃N)HAlNDipp]₂ eine interessante Folgechemie. Wir berichten hier über unsere Versuche zur Reaktion von [(Me₃N)Al(H)NDipp]₂ mit Iod.

Ergebnisse und Diskussion

[(Me₃N)HAlNDipp]₂ reagiert mit zwei Äquivalenten Iod in Toluol bei Raumtemperatur zu einem Produktgemisch bestehend aus $[DippN{All_2(NMe_3)}_2]$ (1), $[DippN(H)All_2$ - (NMe_3)] (2), [{DippN(H)}₂AlI(NMe_3)] (3) und DippNH₂. Ein einfacher H/I-Austausch unter Bildung von [(Me₃N)-IAINDipp]₂ findet dagegen nicht statt.



Schema 2 Postulierter Mechanismus zur Bildung von 1, 2, 3 und DippNH₂.

Nach Entfernung des Lösungsmittels und Extraktion des resultierenden Feststoffes mit warmen Hexan verbleibt 1 als farbloser Feststoff in guter Ausbeute. 1 wird gelöst in Toluol und nach Einengen des Lösungsmittels auf 10 mL bei -30 °C in Form farbloser Kristalle erhalten. Fraktionierte Kristallisation der Hexanlösung bei -30 °C liefert 2. Die verbleibende Hexanlösung enthält 3 im Gemisch mit DippNH₂. 1, 2 und 3 wurden eindeutig anhand ihrer ¹H-NMR-Spektren identifiziert. 1 zeigt die erwarteten Signale der NMe₃-Protonen sowie der ⁱPr-Gruppen des Dipp-Liganden (zwei CH und vier CH₃-Gruppen) im erwarteten Integrationsverhältnis von 18:2:12, entsprechend dem Vorliegen von zwei NMe₃-Gruppen und eines Dipp-Liganden. Weder im ¹H-NMR noch im IR-Spektrum sind Hinweise auf die Bildung einer N-H-Gruppe zu finden. Das ¹H-NMR-Spektrum von 2 zeigt Signale der NMe₃-Protonen sowie der Pr-Gruppen im Verhältnis von 9:2:12, was mit dem Vorliegen von je einer NMe3 und Dipp-Gruppe in Einklang steht. Zudem zeigt ein breites Signal bei 2,88 ppm die Anwesenheit einer N-H-Gruppe an. Dies wird durch eine starke Bande im IR-Spektrum bei 3325 cm⁻¹ bestätigt. Für 3 werden schließlich die erwarteten Signale der NMe₃-Protonen sowie der ⁱPr-Gruppen im Verhältnis von 9:4:24, entsprechend dem Vorliegen von einer NMe3 und zwei DippGruppen beobachtet. Die N-H-Protonen kommen bei 2,71 ppm zur Resonanz.

Der Grund für die komplexe Reaktion und die Bildung eines Produktgemisches ist zweifelsfrei in der intermediären Bildung von Iodwasserstoffsäure HI begründet. Diese bildet sich im ersten Reaktionsschritt durch Substitution der Al²-H-Funktion. Aufgrund der hohen Acidität der Iodwasserstoffsäure und der großen Basizität des Iminstickstoffs N¹ in A erfolgt dessen Protonierung, infolgedessen A nach **B** überführt wird (Schema 3)¹⁾. Die erneute Reaktion mit I_2 führt zur Bildung von C, welches dann erneut von HI am Aminstickstoff N1 oder am Iminstickstoff N2 protoniert werden kann. Die Protonierung an N¹, die aus sterischen Gründen bevorzugt erscheint, führt nach anschließender Addition von I⁻ an Al¹ und Al¹-N¹-Bindungsbruch zur Bildung von 1 sowie von DippNH₂, während die Protonierung an N^2 die Bildung von 2 (I⁻ addiert an Al¹; anschließend Al¹-N²-Bindungsspaltung) sowie von 3 (I⁻ addiert an Al²; anschließend Al²-N²-Bindungsspaltung) erklärt.



Schema 3

Für Einkristallröntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle der Verbindungen 1 und 2 wurden aus Lösungen in Toluol bzw. Hexan erhalten. 1 kristallisiert in der chiralen tetragonalen Raumgruppe P4₃2₁2 (Nr.96) und 2 in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr.14). Die vierfach koordinierten Aluminiumatome in 1 und 2 werden jeweils von zwei Iodatomen, einer Base (NMe₃) und einem NDipp-Liganden umgeben, wobei die NMe3-Gruppen in 1 aus sterischen Gründen eine ekliptische Stellung zueinander einnehmen. Die Al-I-Bindungslängen in 1 sind nahezu gleich (All: 2,551(2), 2,566(2); Al2: 2,557(2), 2,561(2) Å) und liegen wie die von 2 (2,527(2), 2,554(2) Å) im Erwartungsbereich für Al-I-Bindungen mit vierfach-koordinierten Alu-

¹⁾ Die Reaktion von [(Me₃N)Al(H)NDipp]₂ mit I₂ in Gegenwart der Hilfsbase NEt3 verläuft ebenfalls unter Protonierung des Iminstickstoffs in [(Me₃N)Al(H)NDipp]₂ und Bildung eines komplexen Reaktionsgemisches.



C4 N2 H2 Al1

Abb. 1 Molekülstruktur von 1. H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/°:

miniumatomen [8]. Die Al-N-Bindungslängen innerhalb von 1 und 2 unterscheiden sich erwartungsgemäß deutlich. In beiden Verbindungen ist die Al-N-Bindungslänge zur koordinierenden NMe₃-Gruppe (1: Al1-N1 2,005(4), Al2-N2 2,029(4) A; 2: Al1-N1 1,974(3) A) im Vergleich zur σ -gebundenen NDipp-Gruppe (1: Al1-N3 1,817(4), Al2-N3 1,823(4) Å; 2: All- N2 1,808(3) Å) um ca. 0,18 Å verlängert. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem dativen Charakter der Al-NMe₃-Bindung. Zudem korreliert er mit der erhöhten Koordinationszahl des N-Atoms der NMe₃-Gruppe (vier) im Vergleich zur σ -gebundenen NDipp-Gruppe (drei). Ein signifikanter Strukturunterschied von 1 und 2 zeigt sich bei der Betrachtung der Koordinationsmodi der dreifach-koordinierten N-Atome der NDipp-Einheiten. Während für 1 ein trigonal-planar koordiniertes N-Atom ($\Sigma \angle N3 = 360^{\circ}$) gefunden wird, ist das N-Atom in 2 deutlich pyramidalisiert ($\Sigma \angle N2 = 341,3^{\circ}$).

Experimenteller Teil

Generelle Anmerkungen. Alle Arbeiten wurden mittels Schlenk-Technik unter einer trockenen, sauerstofffreien Ar-Atmosphäre durchgeführt. Lösemittel wurden vor Gebrauch sorgfältig getrocknet und entgast. Iod war kommerziell erhältlich (Aldrich) und $[(Me_3N)Al(H)NDipp]_2$ wurde nach Literaturvorschrift hergestellt [6]. ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR Spektren wurden an einem Bruker AMX 300 Spektrometer aufgenommen und beziehen sich auf C₆D₅H (δ ¹H 7.154, δ ¹³C 128.0) als Standard. Massenspektren wurden mit einem Masslab VG 12-250 der Firma VG Instruments mittels Elektronenstoß-Ionisation (EI) und IR-Spektren an einem Perkin Elmer FT-IR 1600 aufgenommen. Die Schmelzpunkte wur-

Abb. 2 Molekülstruktur von 2. H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/°: Al1–N1 1,974(3), Al1–N2 1,808(3), Al1–I1 2,527(2), Al1–I2 2,554(2), N2–C4 1,427(4), N2–H2 0,87(2), N1–Al1–N2 104,8(2), N2–Al1–I1 114,8(1), N2–Al1–I2 116,8(1), I1–Al1–I2 107,4(1)

den in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert. Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Universität Bonn durchgeführt.

[DippN{Al(I)₂NMe₃}₂] (1): Zu einer Lösung von 0,52 g [(Me₃N)-HAlNDipp]₂ (1 mmol) in 30 ml Toluol werden bei Raumtemperatur unter Rühren in einem Zeitraum von einer Stunde eine Lösung von 0,49 g Iod (2 mmol) in 40 ml Toluol getropft. Nach einstündigem Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der resultierende, leicht ölige Feststoff mit warmen Hexan gewaschen. 1 verbleibt als in Hexan unlöslicher farbloser Feststoff, der in Toluol gelöst und bei -30 °C in Form farbloser Kristalle gewonnen wird. Ausbeute: 0,61 g (72 %).

 $C_{18}H_{35}Al_2I_4N_3~(M=855,08~g/mol).$ Smp. 140 °C (unter Zersetzung).

 $^{1}\text{H-NMR}$ (300 MHz, 30 °C, $C_{6}D_{6}$): δ = 1,53 (d (breit), $^{3}J_{HH}$ = 6,2 Hz, CH(CH_{3})_{2}, 12H), 2,38 (s, N(CH_{3})_{3}, 18H), 4,02 (sept, $^{3}J_{HH}$ = 6,7 Hz, CH(CH_{3})_{2}, 2H), 7,05–7,19 (H_{Ring}, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 30 °C, $C_{6}D_{6}$): δ = 26,5 (s (breit), CH(CH_{3})_{2}), 28,0 (s, CH(CH_{3})_{2}), 48,8 (s, NMe_{3}), 124,7 (s, C_{Ring}), 125,0 (s, C_{Ring}), 129,3 (s, C_{Ring}), 146,9 (s, N-C_{Ring}). MS (12 eV, 200 °C) m/z (%): 516 [M-Al(NMe_{3})I_{2}]^+ (2), 340 [M-N(Dipp)Al(NMe_{3})I_{2}]^+ (100), 330 [DippN(H)AlI]^+ (15), 203 [DippN(H)AI]^+ (6), 177 [DippNH_{2}]^+ (10), 162 [Dipp]^+ (3). IR (Nujolverreibung, KBr-Platten): v = 1229, 1145, 972, 864, 822, 696 cm^{-1}.

[DippN(H)Al(I)_2NMe_3] (2): 0,12 g (12 %) **2** werden aus der Hexanlösung als farblose Kristalle nach fraktionierter Kristallisation bei -30 °C erhalten. C₁₅H₂₇AlI₂N₂ (M = 516,18 g/mol). Smp. 99 °C (unter Zersetzung).

¹**H-NMR** (300 MHz, 30 °C, C₆D₆): δ = 1,26 (d (breit), ³J_{HH} = 6,4 Hz, CH(CH₃)₂, 12H), 1,84 (s, N(CH₃)₃, 9H), 2,88 (s (breit), NH, 1H), 3,67 (sept, ³J_{HH} = 6,8 Hz, CH(CH₃)₂, 2H), 7,00-7,09 (H_{Ring}, 3H). ¹³**C-NMR** (75 MHz, 30 °C, C₆D₆): δ = 23,4 (s, CH(CH₃)₂), 29,7 (s, CH(CH₃)₂), 47,2 (s, NMe₃), 122,1 (s, C_{Ring}), 123,6 (s, C_{Ring}), 129,3 (s, C_{Ring}), 144,3 (s, N-C_{Ring}). **IR** (Nujolverreibung, KBr-Platten): v = 3325 (NH), 1119, 991, 887, 718 cm⁻¹.

 $[{DippN(H)}_2Al(I)NMe_3]$ (3): 3 verbleibt nach der Kristallisation von 2 als Nebenprodukt im Gemisch mit DippNH₂ und wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

¹**H-NMR** (300 MHz, 30 °C, C₆D₆): $\delta = 1,26$ (dd, ³J_{HH} = 6,8 Hz, CH(CH₃)₂, 24H), 1,92 (s, N(CH₃)₃, 9H), 2,71 (s (breit), NH, 2H), 3,49 (sept, ³J_{HH} = 6,8 Hz, CH(CH₃)₂, 4H), 6,95–7,09 (H_{Ring}, 6H).

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1 und 2

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von 1 und 2 wurden durch Umkristallisation aus Toluol bzw. n-Hexan bei -60 °C erhalten. Die Kristalle wurden in perfluorierten Polyether eingebettet und auf einem Nonius Kappa-CCD Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ A) bei T = -150 °C vermessen. 1: $-17 \le h \le 17$, $-17 \le k \le 17$, $-33 \le l \le 33$; 113455 Reflexe, davon 5066 unabhängige, $\theta = 2.83-25^{\circ}$; $C_{18}H_{35}Al_2I_4N_3$, M = 855,08 g/mol, tetragonal, Raumgruppe $P4_32_12$ (Nr. 96), a = b =14.3933(1) Å, c = 27.8629(2) Å, V = 5772.28(7) Å³, Z = 8, d_{calc} = 1.968 g/cm^3 , $\mu = 4.389 \text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.25 \cdot 0.20 \cdot$ $0.15 \text{ mm}; 2: -8 \le h \le 10, -19 \le k \le 17, -16 \le l \le 16; 10041$ Reflexe, davon 3515 unabhängige, $\theta = 2.94-25^{\circ}$; C₁₅H₂₇AlI₂N₂, M = 516,18 g/mol, monoklin, Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14), a = 9.1465(3) Å, b = 16.1317(6) Å, c = 14.0312(5) Å, β = 105.419(2)°, V = 1995.77(12) Å³, Z = 4, $d_{calc} = 1.718 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 3.190 \text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen 0.25 · 0.20 · 0.15 mm. Die Strukturen von 1 und 2 wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) [9] und mit allen unabhängigen Strukturfaktoren (F²) verfeinert; 1: 0 Restraints, 244 Parameter, R1 = 0.0207, wR2 = 0.0500; max., min. Restelektronendichte 1.296 und $-0.645 \text{ e}\text{Å}^{-3}$; 2: 1 Restraints, 184 Parameter, R1 = 0.0269, wR2 = 0.0508; max., min. Restelektronendichte 0.692 und -0.571 eÅ-3; empirische Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome mittels eines Reitermodells (SHELXL-97) [10]. Für 1 wurde die absolute Struktur bestimmt (Flack Parameter x = -0.03(2)). Die kristallographischen Daten von 1 und 2 wurden als "supplementary publication no. CCDC-235042 und CCDC-235043" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: Int + (1223)336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritanien, angefordert werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) sowie *Prof. E. Niecke* für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- (a) K. M. Wagonner, H. Hope, P. P. Power, Angew. Chem. 1988, 100, 1765; Angew. Chem., Int. Ed. 1988, 27, 1699. (b) K. M. Wagonner, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3385.
- [2] E. D. Jemmis, B. Kiran, Inorg. Chem. 1998, 37, 2110.
- [3] (a) S. Schulz, L. Häming, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, Angew. Chem. 1994, 106, 1052; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1994, 33, 969. (b) J. D. Fisher, P. J. Shapiro, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, Inorg. Chem. 1996, 35, 271. (c) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 791. (d) S. Schulz, A. Voigt, H. W. Roesky, L. Häming, R. Herbst-Irmer, Organometallics 1996, 15, 5252. (e) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, 1998, 37, 6906.
- [4] N. J. Hardman, C. M. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power, Angew. Chem. 2001, 113, 2230; Angew. Chem., Int. Ed. 2001, 40, 2172.
- [5] (a) J. Pinkas, H. Wessel, Y. Yang, M. L. Montero, M. Noltemeyer, M. Fröba, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 2450;
 (b) J. Pinkas, J. Löbl, D. Dastych, M. Necas, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 6914;
 (c) H. Wessel, C. Rennekamp, S.-D. Waezsada, H. W. Roesky, M. L. Montero, I. Usón, *Organometallics* 1997, 16, 3243;
 (d) H. Hohmeister, H. Wessel, P. Lobinger, H. W. Roesky, P. Müller, I. Usón, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, J. Magull, *J. Fluorine Chem.* 2003, 120, 59.
- [6] T. Bauer, S. Schulz, H. Hupfer, M. Nieger, Organometallics 2002, 21, 2931.
- [7] W. Uhl, J. Molter, R. Koch, Eur. J. Inorg. Chem. 1999, 2021.
- [8] Siehe z.B.: (a) I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 927; (b) M. Stender, B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, J. Prust, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2794; (c) N. Kuhn, S. Fuchs, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 458; (d) R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3844.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Structure Solution, Acta Crystallogr. 1990, A46, 467.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1997.