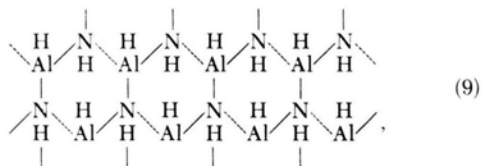
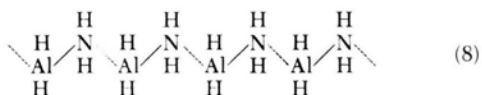


der Behandlung mit ätherischer Salzsäure leicht und restlos abgegeben ($\text{AlNH}_x + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{NH}_4^+ + x/2\text{H}_2$).

Die Nichtflüchtigkeit der Zwischenverbindungen AlH_2NH_2 (4) und AlHNH (5) zeigt, daß die gemäß der Gesamtgleichung



verlaufende Wasserstoffentwicklung nicht *intra*-, sondern *inter*-molekular über die Stufe eines *polymeren* Alazens ($-\text{AlH}_2-\text{NH}_2-$)_x (8) und *polymeren* Alazins ($\text{>AlH}-\text{NH}<$)_x (9) hinweg erfolgt:



indem sich letzteres bei der weiteren Wasserstoffabspaltung zum Raumnetzgitter des Aluminiumnitrids (AlN)_x kondensiert. Der zunehmende Polymerisationsgrad der Zwischenverbindungen macht dabei die Schwierigkeit der thermischen Abspaltung der letzten Wasserstoffreste verständlich. Die bei Zimmertemperatur entstehende hochpolymere Reaktionsstufe (AlHNH)_x entspricht der Reaktionsstufe des Borazols (BHNH)₃ bei der analogen Umsetzung von Borwasserstoff und Ammoniak (1) (2). Sie beweist, daß das Aluminium zum Unterschied vom Bor nicht geneigt ist (Resonanz-)Doppelbindungen nach Art von (2) auszubilden und deshalb durch Aufrichtung der Doppelbindungen und Polymerisation zu einem „Polyalazol“ (9) der Bildung eines borazol-analogen (2) Monoalazols ausweicht. —

In analoger Weise wie aus Aluminium-wasserstoff entsteht nach E. Wiberg und A. Bolz⁶ auch aus Aluminium-methyl und Ammoniak letztlich Aluminiumnitrid:



⁴ Die obigen Ergebnisse stehen mit den Angaben von H. I. Schlesinger, R. Th. Sanderson und A. B. Burg (J. Amer. chem. Soc. **62**, 3421 [1940]) im Einklang, wonach die Einwirkung von Trimethylamin auf das Ammoniakat des Aluminiumboranats $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ($= \text{AlH}_3 \cdot 3\text{BH}_3$) bei Zimmertemperatur zur Bildung von 3 Mol $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_3$ und Entwicklung von 2 Mol H_2 führt. Denn gemäß $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NH}_3 + 3\text{NR}_3 \rightarrow 3\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_3 + \text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$ ist dabei die Bildung des Alazans $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$ (3) zu erwarten, das sofort nach (4) und (5) unter Bildung von AlHNH weiter zerfällt. Das nach (6) zu erwartende dritte Mol H_2 wurde nach den Angaben der amerikanischen Autoren beim Erhitzen auf 500° abgespalten.

⁵ Höhere Temperaturen als 150° zwecks Gewinnung von AlN anzuwenden, ist wenig sinnvoll, da dann die noch vorhandenen Al—H-Bindungen unter Graufärbung der Substanz thermisch zerlegt werden.

Nur sind hier wegen der im Vergleich zur Wasserstoffabspaltung (7) geringeren Neigung zur Methanabgabe (10) wesentlich höhere Temperaturen erforderlich (Abgabe des ersten Mols Methan bei 60°, des zweiten bei 160°).

Verglichen mit der Wasserstoff- und Methanabspaltung bei der Umsetzung von *Bor*-wasserstoff bzw. *Bor*-methyl mit Ammoniak erfolgt die Abspaltung bei den entsprechenden *Aluminium*-Verbindungen erheblich leichter. Während beispielsweise das erste Mol Methan im Falle des *Aluminium*-methyls bereits bei 60° abgegeben wird, sind im Falle des *Bor*-methyls dazu Temperaturen von 280° erforderlich⁷. In analoger Weise führt die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff und Ammoniak bereits bei Zimmertemperatur zur Stufe des Alazins AlHNH , während die analoge Umsetzung von *Bor*-wasserstoff und Ammoniak zur Stufe des Borazins BHNH Temperaturen von 150° und höher erfordert⁸. Dieser Unterschied in der Abspaltungsneigung findet in dem stärker negativen Charakter des Wasserstoffs und Methyls am Aluminium seine zwanglose Erklärung.

⁶ E. Wiberg u. A. Bolz, FIAT-Review (deutsche Ausgabe), Bd. **24**, S. 160.

⁷ E. Wiberg, K. Hertwig u. A. Bolz, Z. anorg. Chem. **256**, 177 [1948].

⁸ E. Wiberg u. A. Bolz, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 209 [1940].

Über die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Ammoniak und Aminen

II. Zur Kenntnis eines Aluminiumtriamids $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$

Von Egon Wiberg und Adolf May

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. **10 b**, 230—232 [1955]; eingeg. am 7. März 1955)

Aluminiumwasserstoff setzt sich mit überschüssigem Ammoniak bei -30° unter Bildung eines *Aluminiumtriamids* $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ um: $\text{AlH}_3 + 3\text{NH}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NH}_2)_3 + 3\text{H}_2$. Als Zwischenstufen der Reaktion lassen sich bei -80° bzw. -50° die teilweise amidierten Verbindungen $\text{AlH}_2(\text{NH}_2)$ und $\text{AlH}(\text{NH}_2)_2$ isolieren. Das Aluminiumtriamid ist nicht sehr beständig und spaltet im Vakuum schon weit unterhalb von Zimmertemperatur leicht Ammoniak unter Bildung höhermolekularer Kondensationsprodukte ab.

Versuche zur Darstellung des bis jetzt noch unbekanntes Aluminiumtriamids $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ versprochen nur bei tiefen Temperaturen einen Erfolg, da zu erwarten stand, daß sich die Verbindung sehr leicht unter Ammoniakabspaltung und Kondensation zu hochmolekularen Folgeprodukten (Endstufe: Aluminiumnitrid) zersetzen werde. Als eine auch bei tiefer Temperatur durchführbare Darstellungsmethode bot sich die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit überschüssigem Ammoniak an:

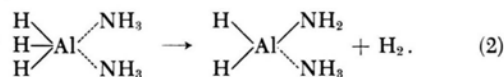


Die nachfolgende Mitteilung berichtet über die bis jetzt hierüber erzielten Ergebnisse.

1. Die Verbindung $\text{AlH}_2(\text{NH}_2)$

Kondensiert man auf eine mit flüssigem Stickstoff eingefrorene ätherische Lösung von Aluminiumwasserstoff

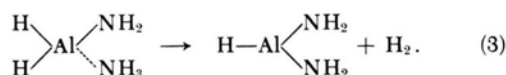
einen etwa 4-fachen molaren Überschuß von Ammoniak auf, erwärmt dann das Reaktionsgefäß auf -80° , rührt einige Min. und destilliert schließlich, ebenfalls bei -80° , den Äther und das nicht in Reaktion getretene Ammoniak im Hochvakuum ab, so hinterbleibt ein weißer Rückstand der Zusammensetzung $\text{AlH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{NH}_3$. Hieraus kann geschlossen werden, daß sich in Analogie zu den Diaminaten $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$ ¹, $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NHR}_2$ ² und $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NH}_2\text{R}$ ³ primär ein Di-ammoniakat $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ bildet, das bei der Versuchstemperatur von -80° bereits 1 Mol Wasserstoff abgibt 4:



Hierbei bildet sich das Mono-ammoniakat eines Aminolans $\text{AlH}_2(\text{NH}_2)$ (vgl. vorangehende Mitteilung), das offensichtlich zum Unterschied vom Grundkörper AlH_3 kein zweites Mol Ammoniak mehr anzulagern vermag.

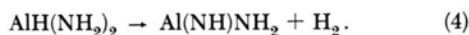
2. Die Verbindung $\text{AlH}(\text{NH}_2)_2$

Führt man die Reaktion zwischen Aluminiumwasserstoff und überschüssigem Ammoniak nicht bei -80° , sondern bei -50° durch, so resultiert nach dem Abdestillieren des Äthers und überschüssigen Ammoniaks ein weißes Produkt der Zusammensetzung $\text{AlH}(\text{NH}_2)_2$, indem die bei -80° gebildete Verbindung $\text{AlH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{NH}_3$ bei -50° in Wiederholung der vorangegangenen Wasserstoffabspaltung (2) ein zweites Mol Wasserstoff abgibt:



Hierdurch entsteht ein Diamino-alan $\text{AlH}(\text{NH}_2)_2$, das unter den gewählten Versuchsbedingungen kein beständiges Ammoniakat mehr bildet. Die experimentell bei -80° und -50° ermittelten Mengen an abgespaltenem Wasserstoff stehen mit den Gleichungen (2) und (3) in Übereinstimmung.

Erwärmt man die Verbindung $\text{AlH}(\text{NH}_2)_2$ auf Zimmertemperatur, so spaltet sie je Aluminiumatom 1 Molekül Wasserstoff ab:



Die dabei entstehende Verbindung $\text{Al}(\text{NH})\text{NH}_2$ — vgl. (8) — dürfte hochmolekular sein.

3. Die Verbindung $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$

Nachdem die Umsetzung von überschüssigem Ammoniak mit ätherischen Aluminiumwasserstoff-Lösungen bei -80° zu einem mono-amidierten Produkt $\text{AlH}_2(\text{NH}_2)$, bei -50° zu einer di-amidierten Verbindung $\text{AlH}(\text{NH}_2)_2$ führte, wurden zur Darstellung des gesuchten tri-amidierten

¹ E. Wiberg, H. Graf u. R. Usón, Z. anorg. u. allgem. Chem. 272, 221 [1953].

² E. Wiberg u. A. May, Z. Naturforschg. 10b, 234 [1955].

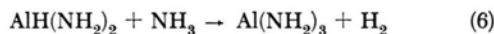
³ E. Wiberg u. A. May, Z. Naturforschg. 10b, 232 [1955].

ten Aluminiumwasserstoffs $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ (Aluminiumtriamid) Temperaturen bis herauf zu -30° gewählt. Hierbei gelang es aber nicht, im Reaktionsprodukt das theoretische Atomverhältnis $\text{Al} : \text{N} = 1 : 3$ ganz zu erreichen. Höhere Temperaturen als -30° anzuwenden, empfahl sich andererseits nicht, da dann unter den gewählten Versuchsbedingungen bereits eine Ammoniakabspaltung aus dem Aluminiumamid:



mit der Amidierungsreaktion (1) in Konkurrenz zu treten begann. Die besten Ergebnisse wurden beim Eintropfen einer ätherischen Aluminiumwasserstoff-Lösung in flüssiges Ammoniak bei Temperaturen $\leq -40^\circ$ erzielt, wobei ein Atomverhältnis $\text{Al} : \text{N} = 1 : 2,84$ und $1 : 2,80$ resultierte. Ähnliche Zahlenwerte ergaben sich beim Einkondensieren von Ammoniak in ätherische Aluminiumwasserstoff-Lösungen mit anschließendem Rühren bei $\leq -40^\circ$ ($\text{Al} : \text{N} = 1 : 2,8$) oder beim Eintropfen einer ätherischen Aluminiumwasserstoff-Lösung in eine Lösung von Ammoniak in Tetrahydrofuran unter Rühren bei $< -30^\circ$ ($\text{Al} : \text{N} = 1 : 2,8$). Dagegen fiel das $\text{Al} : \text{N}$ -Verhältnis auf $1 : 2,6$, wenn die vorgenannten beiden Operationen unter allmählicher Erwärmung bis auf Zimmertemperatur durchgeführt wurden, bzw. noch weiter auf $1 : 2,4$, wenn die Umsetzung von ätherischen Aluminiumwasserstoff-Lösungen mit Lösungen von Ammoniak in Äther oder Tetrahydrofuran gleich von vorneherein bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde.

Das Ziel einer Reindarstellung von Aluminiumtriamid wurde dann schließlich durch den Ausschluß von Äther bei der dritten Amidierungsstufe, d. h. durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf lösungsmittel-freies $\text{AlH}(\text{NH}_2)_2$ erreicht. Zu diesem Zwecke wurde durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf ätherische Aluminiumwasserstoff-Lösungen bei -80° zunächst gemäß (2) unter Entwicklung von 1 Mol H_2 die mono-amidierte Verbindung $\text{AlH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{NH}_3$ dargestellt und diese durch Eindampfen der Lösung bei -80° im Hochvakuum vom Äther und Ammoniaküberschuß befreit und durch Erwärmen auf -50° gemäß (3) unter Abspaltung eines zweiten Mols H_2 in die di-amidierte Verbindung $\text{AlH}(\text{NH}_2)_2$ übergeführt. Auf das so gewonnene feste weiße Produkt wurde dann ein Ammoniaküberschuß aufkondensiert und die Temperatur nach dem Auftauen (-78°) unter Rühren langsam bis auf -30° gesteigert. Hierbei spaltete sich gemäß

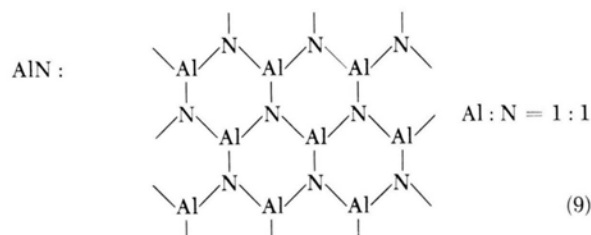
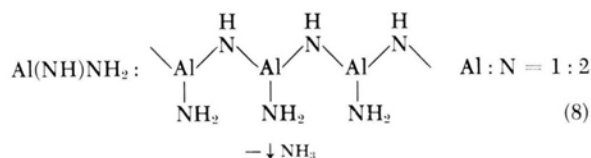
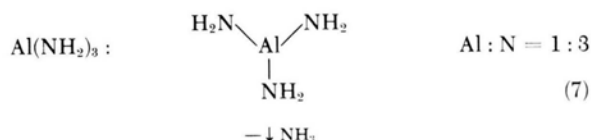


ein drittes Mol H_2 ab, und nach dem Abdestillieren des unverbrauchten Ammoniaks unterhalb von -30° im Hochvakuum hinterblieb ein feines, weißes, wasserstoff-freies Pulver, das bei der Hydrolyse (Zersetzung mit ätherischer Salzsäure) je Grammatom Al 3,0 Mol NH_3

⁴ Das Di-ammoniakat $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ spaltet hiernach leichter Wasserstoff ab als das Mono-ammoniakat $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$, das (vgl. E. Wiberg u. A. May, Z. Naturforschg. 10b, 229 [1955]) erst oberhalb von -45° Wasserstoff abzugeben beginnt.

ergab, also das gesuchte Aluminiumtriamid $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ darstellte.

Die Verbindung $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ ist nicht sehr temperaturbeständig. Erwärmt man sie im Vakuum auf Zimmertemperatur, so erniedrigt sich das Atomverhältnis Al:N infolge teilweiser Abspaltung von Ammoniak gemäß (5) bereits auf 1:2,6. Bei höheren Temperaturen erfolgt weitere NH_3 -Abspaltung unter schließlicher Bildung von Aluminiumnitrid. So wiesen Produkte, die 2 Stunden lang auf 300° erhitzt worden waren, ein Verhältnis Al:N = 1:1,27 auf, das bei 2-stdg. Erhitzen auf 430° auf 1:1,16, bei 4-stdg. Erhitzen auf 430° auf 1:1,13 sank. Die letzten Reste des Ammoniaks werden also nur sehr langsam abgegeben. Dies wird verständlich, wenn man sich den Vorgang der Ammoniakabspaltung vergegenwärtigt, der gemäß folgendem Reaktionsschema (7) (8) (9) eine zunehmende Vernetzung der Al- und N-Atome zu hochmolekularen Gebilden zur Folge hat⁵:



⁵ Die Vernetzung der Abbauprodukte über koordinative Al—N-Brücken zu noch höhermolekularen Gebilden (Aluminiumnitrid hat z. B. Wurtzitstruktur) wurde bei den obigen Formulierungen (7), (8) und (9) der besseren Übersichtlichkeit halber nicht berücksichtigt.

Über die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Ammoniak und Aminen

III. Versuche zur Darstellung eines Trimethyl-alazols (AlHNR)₃

Von Egon Wiberg und Adolf May

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforschg. **10b**, 232—234 [1955]; eingeg. am 7. März 1955)

Aluminiumwasserstoff reagiert mit äquimolekularen Mengen Methylamin in siedender Dioxanlösung nicht in Analogie zum Borwasserstoff unter Bildung eines „Trimethyl-alazols“ ($-\text{AlH}-\text{NR}-$)₃, sondern eines festen, weißen, nichtflüchtigen, in Äther und Benzol unlöslichen, hochmolekularen Polymerisats gleicher Bruttozusammensetzung: $x \text{AlH}_3 + x \text{NH}_2\text{R} \rightarrow (>\text{AlH}-\text{NR}<)_x + 2x \text{H}_2$. Die Umsetzung verläuft auf dem Wege über ein „Methyl-alazan“

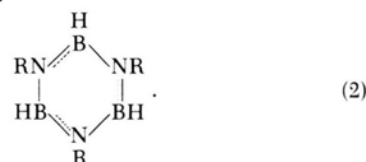
$\text{AlH}_2\cdots\text{NH}_2\text{R}$ und ein polymeres „Methyl-alazan“ ($\cdots\text{AlH}_2-\text{NHR}\cdots$)_x.

Wendet man bei der Reaktion mit Aluminiumwasserstoff überschüssiges Methylamin an, so scheidet sich aus der Lösung bei Zimmertemperatur ein weißer Niederschlag der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{NHR})_3$ aus: $\text{AlH}_3 + 3 \text{NH}_2\text{R} \rightarrow \text{Al}(\text{NHR})_3 + 3 \text{H}_2$, der beim Erwärmen Methylamin abspaltet. Die Umsetzung verläuft in diesem Falle auf dem Wege über ein bei -50° isolierbares Diaminat $\text{AlH}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{R}$, das oberhalb von -40° unter H_2 -Abspaltung in $\text{AlH}(\text{NHR})_2$ übergeht und mit weiterem Methylamin unter H_2 -Entwicklung $\text{Al}(\text{NHR})_3$ bildet.

Erhitzt man Borwasserstoff mit Methylamin im Molverhältnis $\text{BH}_3:\text{NH}_2\text{R} = 1:1$ auf 190° , so entsteht auf dem Wege über ein Borazan $\text{BH}_3\cdots\text{NH}_2\text{R}$, Borazan BH_2-NHR und Borazin $\text{BH}=\text{NR}$ gemäß der Gesamtgleichung



unter Wasserstoffentwicklung in praktisch quantitativer Ausbeute ein *N-Trimethyl-borazol* („anorganisches Mesitylen“) $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{R}_3$ ¹:



Um festzustellen, ob ein homologes *N-Trimethyl-alazol* ($-\text{AlH}-\text{NR}-$)₃ existenzfähig ist, wurde die analoge Einwirkung von Methylamin auf Aluminiumwasserstoff untersucht. Erwartungsgemäß ergab sich dabei, daß an Stelle des gesuchten Alazols ein hochmolekulares Produkt gleicher Bruttozusammensetzung entstand. Durch diese Polymerisation zu einem hochmolekularen Polymerisat — vgl. (8) — weicht das Aluminium im Einklang mit der für die Elemente der höheren Perioden gültigen Doppelbindungsregel² der Ausbildung von (Resonanz-)Doppelbindungen nach Art von (2) aus³.

1. Die Verbindung $\text{AlH}_2(\text{NHR})$

Vermischt man ätherische Lösungen äquimolekularer Mengen von Aluminiumwasserstoff und Methylamin bei -55° miteinander oder kondensiert man zu einer ätherischen Aluminiumwasserstoff-Lösung eine äquimolekulare Menge Methylamin (z. B. je 6 mMol) und rührt das Reaktionsgemisch nach dem Auftauen kurze Zeit bei -55° , so fällt ohne Wasserstoffentwicklung ein weißer, voluminöser, sich langsam absetzender Niederschlag der Zusammensetzung



(„*N-Methyl-alazan*“) aus. Oberhalb von -40° beginnt die Substanz im ätherischen Medium Wasserstoff abzuspalten, wobei bis -35° im Verlaufe von etwa 2 Stdn. unter Bildung eines „*N-Methyl-alazens*“ 1 Mol H_2 abgegeben wird:

¹ E. Wiberg u. A. Bolz, Z. anorg. allg. Chem. **256**, 199 [1948].

² Vgl. E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 34.—36. Aufl., Berlin 1955, S. 187, 268.

³ Vgl. E. Wiberg u. A. May, Z. Naturforschg. **10b**, 229 [1955].



Bei Temperaturen bis Zimmertemperatur spaltet diese Verbindung unter Bildung eines „*N-Methyl-alazins*“ ein zweites Mol H_2 ab:



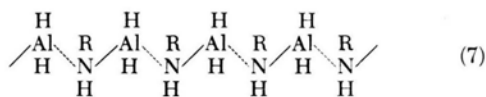
doch verläuft diese Reaktion nicht ganz vollständig [gefunden z. B. $\text{AlH}_{1,15}(\text{NH}_{1,15}\text{R})$, $\text{AlH}_{1,13}(\text{NH}_{1,13}\text{R})$ und $\text{AlH}_{1,15}(\text{NH}_{1,15}\text{R})$ statt $\text{AlH}(\text{NR})$].

Zur Erhöhung der Zersetzungstemperatur wurde daher bei Wiederholungen des Versuchs dem ätherischen Reaktionsgemisch gleich nach Zusammengießen der Lösungen das gleiche Volumen Dioxan (Sdp. $101,5^\circ$) zugesetzt und die Mischung nach dem Abdestillieren des Äthers 1 Stde. lang am Rückflußkühler gekocht. Beim anschließenden Abdestillieren des Dioxans im Hochvakuum hinterblieb dann eine weiße, feste, nichtflüchtige, in Äther und Benzol unlösliche, also offensichtlich hochmolekulare Verbindung der analytischen Zusammensetzung AlHNR , die bei der Behandlung mit ätherischer Salzsäure noch 1 Mol H_2 entwickelte ($\text{AlHNR} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{NH}_3\text{R}^+ + \text{H}_2$). Die gleiche Substanz entstand, wenn man nach dem Vermischen der beiden Reaktionskomponenten AlH_3 und NH_2R den Äther abdestillierte und den hierbei verbleibenden festen weißen Rückstand für sich allein auf 100° bis zur Gewichtskonstanz erhitzte.

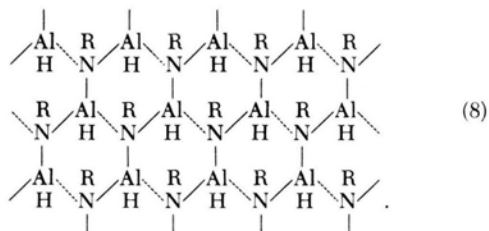
Wie aus der Zusammensetzung des Endprodukts hervorgeht, spielt sich bei der beschriebenen Umsetzung zwischen Aluminiumwasserstoff und Methylamin in Analogie zur entsprechenden Umsetzung zwischen Borwasserstoff und Methylamin (1) die Bruttoreaktion



ab. Während aber im Falle des Bors das homologe Reaktionsprodukt BHNR trimer ist (2), tritt hier wegen der wesentlich größeren Polymerisationsneigung der Aluminiumverbindungen ein hochmolekulares Produkt $(\text{AlHNR})_x$ auf. Gleiches gilt von der Vorstufe BH_2NHR bzw. AlH_2NHR , die im Falle des Bors niedermolekular und flüchtig, im Falle des Aluminiums dagegen hochmolekular und nicht-flüchtig ist. Hieraus muß man schließen, daß die Wasserstoffabspaltung im Falle des Aluminiums nicht *intra*-, sondern *inter*-molekular erfolgt und den Reaktionsprodukten AlH_2NHR (4) und AlHNR (5) dementsprechend folgende Strukturen (7) und (8) zukommen:



— ↓ H_2

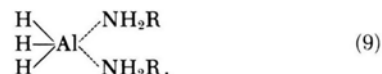


An die Stelle des niedermolekularen Borazols (2) tritt also im Falle des Aluminiums das hochmolekulare „Polyalazol“ (8). Der mit der Wasserstoffspaltung (4) (5) zunehmende Polymerisationsgrad der Reaktionsprodukte erklärt zwanglos die Erschwerung der Wasserstoffabspaltung mit zunehmendem Fortschreiten der Gesamtreaktion (6).

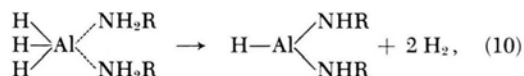
Erwähnt sei noch, daß das zur Verbindung (8) isomere, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aluminiummethyl entstehende Methylaluminiumimid AlR_2NH ebenfalls nicht-flüchtig und hochpolymer ist⁴. Gleiches gilt von den Verbindungen AlHNR^3 und AlRNR^5 .

2. Die Verbindung $\text{AlH}(\text{NHR})_2$

Kondensiert man zu einer ätherischen Aluminiumwasserstoff-Lösung Methylamin nicht wie zuvor im Molverhältnis 1:1, sondern im Molverhältnis 1:2 hinzu (z. B. 8 mMol NH_3 auf 4 mMol AlH_3) und rührt das Reaktionsgemisch nach dem Auftauen kurze Zeit bei -55° , so fällt ohne Wasserstoffentwicklung ein weißer Niederschlag der Zusammensetzung $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NH}_2\text{R}$ aus:



Oberhalb von -40° zersetzt sich diese Verbindung unter Abspaltung von Wasserstoff, wobei im Verlaufe einer Stunde beim Erwärmen bis auf -35° 2 Mol H_2 abgespalten werden:



während die Abspaltung des dritten Mols H_2 gemäß



bei Zimmertemperatur nur unvollständig verläuft und selbst nach 2-stdg. Erhitzen der Substanz auf 100° (in Dioxan oder für sich allein) noch einen Wasserstoffrest zurückläßt, der erst bei der Zersetzung mit ätherischer Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Auch hier dürfte wie im vorher beschriebenen Falle (Abschnitt 1) die Erschwerung der Wasserstoffentwicklung gegen Ende der Reaktion hin auf den zunehmenden hochpolymeren Charakter der entstehenden Reaktionsprodukte zurückzuführen sein, indem sich ja die Verbindungen $\text{AlH}(\text{NHR})_2$ und $\text{Al}(\text{NHR})\text{NR}$ von den schon besprochenen Verbindungen $\text{AlH}_2(\text{NHR})$ (7) und AlHNR (8) durch den Austausch eines am Aluminium gebundenen H-Atoms gegen eine NHR-Gruppe ableiten.

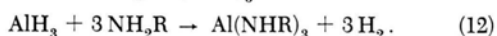
3. Die Verbindung $\text{Al}(\text{NHR})_3$

Setzt man Aluminiumwasserstoff in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur mit überschüssigem Methylamin um (Molverhältnis $\text{NH}_2\text{R}:\text{AlH}_3 > 4:1$), so fällt unter

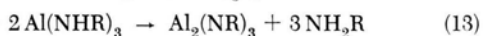
⁴ E. Wiberg u. A. Bolz, FIAT-Review (deutsche Ausgabe), Bd. 24, S. 160.

⁵ E. Wiberg u. A. Bolz, FIAT-Review (deutsche Ausgabe), Bd. 24, S. 159.

Wasserstoffentwicklung ein dicker weißer Niederschlag der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{NHR})_3$ aus:

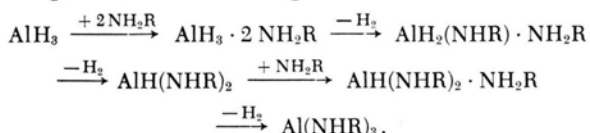


Die Substanz stellt ein Methylderivat des Aluminiumtrimids $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ dar und dürfte wie dieses hochpolymer sein [Ersatz der beiden an Al gebundenen H-Atome in (7) durch NHR-Gruppen], da sie in Äther und Benzol unlöslich und nicht-flüchtig ist. Sie konnte bei der geschilderten Arbeitsweise nicht völlig rein erhalten werden (gefunden im besten Falle Al:N = 1:2.86 statt theoretisch 1:3), da unter den gewählten Versuchsbedingungen teilweise auch schon das zweite Wasserstoffatom des Methylamins mit dem Aluminiumwasserstoff in Reaktion tritt [vgl. (5)]. Beim Erhitzen auf 200° im Vakuum spaltet die Verbindung $\text{Al}(\text{NHR})_3$ gemäß dem Schema



Methylamin ab, wobei das theoretische Verhältnis Al:N = 1:1.5 im Kondensationsprodukt nicht ganz erreicht wird (gef. z. B. 1:1.68 und 1:1.78).

Nimmt man die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit überschüssigem Methylamin nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei tiefer Temperatur, z. B. -50° vor und destilliert den Äther und das überschüssige Methylamin bei der gleichen niedrigen Temperatur ab, so hinterbleibt das schon erwähnte feste, weiße Di-aminat $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{NH}_2\text{R}$ (9), das oberhalb von -40° in $\text{AlH}(\text{NHR})_2$ übergeht (10). Die Bildung von $\text{Al}(\text{NHR})_3$ aus Aluminiumwasserstoff und überschüssigem Methylamin verläuft hiernach mit großer Wahrscheinlichkeit in Analogie zur Bildung von $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ aus Aluminiumwasserstoff und Ammoniak⁶ gemäß dem folgenden Schema über die Zwischenstufen $\text{AlH}_2(\text{NHR})$ und $\text{AlH}(\text{NHR})_2$:



Analoge Di-amine wie mit Methylamin (9) werden bei der Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit überschüssigem Trimethylamin⁷, Dimethylamin⁸ und Ammoniak⁶ gebildet.

⁶ E. Wiberg u. A. May, Z. Naturforschg. **10b**, 230 [1955].

⁷ E. Wiberg, H. Graf u. R. Usón, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 221 [1953].

⁸ E. Wiberg u. A. May, Z. Naturforschg. **10b**, 234 [1955].

Über die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Ammoniak und Aminen

IV. Zur Kenntnis einer Verbindungsreihe $\text{AlH}_{3-n}[\text{N}(\text{CH}_2)_2]_n$

Von Egon Wiberg und Adolf May

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforschg. **10b**, 234–235 [1955]; eingeg. am 7. März 1955)

In Analogie zur Bildung eines isobutylen-isosteren Dimethylborazens BH_2-NR_2 aus Borwasserstoff und Dimethylamin läßt

sich aus äquimolekularen Mengen von Aluminiumwasserstoff und Dimethylamin bei Zimmertemperatur ein Dimethyl-alazen $\text{AlH}_2=\text{NR}_2$ gewinnen, das das leichtere Borhomologe an Dimerisationsfreudigkeit übertrifft. Durch Einführung von NR_2 -Gruppen in das Molekül wird wie im Falle des Borazens die Dimerisationsneigung geschwächt.

Bei -40° bildet sich aus Aluminiumwasserstoff und überschüssigem Dimethylamin ein Di-aminat $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{NHR}_2$, das oberhalb von -20° Wasserstoff abspaltet.

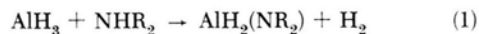
Bei der Umsetzung von Borwasserstoff mit Dimethylamin im Molverhältnis $\text{BH}_3:\text{NHR}_2 = 1:1$ entsteht ein mit dem Dimethyl-äthylen (Isobutylen) $\text{CH}_2=\text{CR}_2$ isosteres Dimethylborazen BH_2-NR_2 :



das wie jenes ungesättigten Charakter besitzt und dementsprechend zur Dimerisation neigt¹. Einführung von NR_2 -Gruppen in das Molekül führt zur Schwächung der Polymerisationstendenz, wie aus dem rein monomeren Charakter der Dimethylamino-Derivate $\text{BH}(\text{NR}_2)=\text{NR}_2$ ² und $\text{B}(\text{NR}_2)_2-\text{NR}_2$ ³ hervorgeht. Es war nun von Interesse, nachzuprüfen, ob auch homologe „Alazene“ darstellbar sind und ob diese eine entsprechende Abstufung ihrer Polymerisationsfreudigkeit erkennen lassen. Das Experiment bejahte beide Fragen.

1. Die Verbindung $\text{AlH}_2(\text{NR}_2)$

Gibt man bei -40° ätherische Lösungen von Aluminiumwasserstoff und Dimethylamin im Molverhältnis $\text{AlH}_3:\text{NHR}_2 = 1:1$ zusammen, so ist äußerlich keine Reaktion zu beobachten. Beim langsamen Erwärmen auf Zimmertemperatur setzt zwischen -20° und -10° eine geringe Gasentwicklung ein, die bei 0° recht lebhaft wird und bei Zimmertemperatur rasch zu der nach der Gleichung



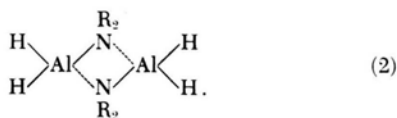
zu erwartenden Wasserstoffmenge führt.

Destilliert man nach Beendigung der Reaktion den Äther im Vakuum bei Zimmertemperatur ab und erwärmt den verbleibenden weißen Rückstand im Hochvakuum, so sublimiert das Reaktionsprodukt zwischen 40 und 60° ab, um sich in Form glänzender, farbloser, stark lichtbrechender Prismen an den kälteren Teilen der Sublimationsapparatur abzuscheiden, von wo es mit dem Fön leicht in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage übergetrieben werden kann. Seine Zusammensetzung entspricht nach der Aluminium-, Wasserstoff- und Dimethylamin-Bestimmung erwartungsgemäß der Bruttoformel AlH_2NR_2 , wonach das gesuchte Dimethyl-alazen vorliegt. Gemäß der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Äther ist die Verbindung dimer (M gef.: 158; M ber.: 146), entsprechend einer Formel

¹ E. Wiberg, A. Bolz u. P. Buchheit, Z. anorg. Chem. **256**, 285 [1948]; A. B. Burg u. C. L. Randolph jr., J. Amer. chem. Soc. **73**, 953 [1951].

² E. Wiberg u. A. Bolz, Z. anorg. Chem. **257**, 131 [1948]; A. B. Burg u. C. L. Randolph jr., J. Amer. chem. Soc. **73**, 953 [1951].

³ E. Wiberg u. K. Schuster, Z. anorg. Chem. **213**, 77 [1933]; A. B. Burg u. C. L. Randolph jr., J. Amer. chem. Soc. **73**, 953 [1951].



Die Kristalle schmelzen unzersetzt bei 89–90°, rauchen an der Luft (gelegentliche starke Erwärmung und Zersetzung unter Braunfärbung), reagieren mit Wasser heftig unter Wasserstoffentwicklung, lösen sich leicht in Benzol und Äther und zerfallen beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus zuerst unter Braunfärbung der Schmelze, dann (~ 130°) unter rascher Ausscheidung dunkler Flocken.

Wie aus dem dimeren Charakter der Verbindung hervorgeht, besitzt das Dimethyl-alazen AlH_2NR_2 wie das homologe Borazen BH_2NR_2 die Neigung, sich zu polymerisieren. Und zwar ist seine Polymerisationstendenz noch ausgeprägter als bei diesem, da sich seine dimere Form nicht wie im Falle der analogen Borverbindung¹ mit der monomeren Form im Gleichgewicht befindet.

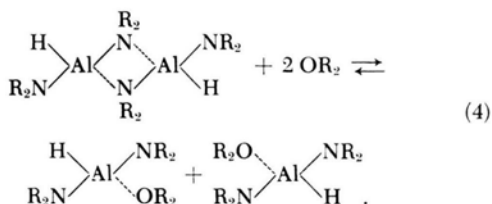
Erwähnt sei bei dieser Gelegenheit noch, daß das zum *N*-Dimethyl-alazen AlH_2NR_2 isomere, schon früher von E. Wiberg und A. Bolz⁴ beschriebene *Al*-Dimethyl-alazen AlR_2NH_2 bei höherer Temperatur (134°) schmilzt als jenes und ebenfalls dimer ist.

2. Die Verbindung $\text{AlH}(\text{NR}_2)_2$

Vermischt man ätherische Lösungen von Aluminiumwasserstoff und Dimethylamin bei Zimmertemperatur im Molverhältnis $\text{AlH}_3 : \text{NHR}_2 = 1 : 2$, so erhält man unter Wasserstoffentwicklung eine Lösung, aus der sich nach dem Abddestillieren des Lösungsmittels durch Sublimation im Hochvakuum (35–50°) eine in glänzenden, farblosen Kristallen auftretende Substanz der analytischen Zusammensetzung $\text{AlH}(\text{NR}_2)_2$ gewinnen läßt:



Die Substanz, die bei 63–65° schmilzt, löst sich leicht in Benzol und Äther, reagiert lebhaft mit Wasser oder Säuren und ist in der ätherischen Lösung gemäß der ebullioskopischen Mol.-Gew.-Bestimmung teils dimer, teils monomer (M gef.: 199 und 196; M ber.: für $\text{AlH}(\text{NR}_2)_2$: 116, für $[\text{AlH}(\text{NR}_2)_2]_2$: 232), entsprechend einem Gleichgewicht:

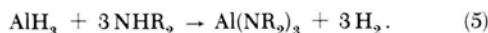


Die Einführung von NR_2 -Gruppen in das Alazen (2) bedingt demnach eine Herabsetzung der Polymerisations-

neigung, so daß in der ätherischen Lösung der Äther die relativ schwache koordinative Brückenbindung zu lösen und sich an ihre Stelle zu setzen vermag. Jedoch ist auch hier wie im vorigen Falle die Polymerisationstendenz größer als bei der homologen *Bor*-Verbindung, da das analoge Borazen $\text{BH}(\text{NR}_2)-\text{NR}_2$ ausschließlich monomer auftritt².

3. Die Verbindung $\text{Al}(\text{NR}_2)_3$

Versetzt man Aluminiumwasserstoff in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur mit überschüssigem Dimethylamin (Molverhältnis $\text{AlH}_3 : \text{NHR}_2 = 1 : 3,5$ oder $1 : 4$) und dampft nach beendeter Wasserstoffentwicklung den Äther und Dimethylamin-Überschuß im Vakuum ab, so hinterbleibt ein weißer Rückstand, der im Hochvakuum bei 60–100° absublimiert und sich in der Vorlage in Form farbloser, in Äther und Benzol löslicher Kristalle der analytischen Zusammensetzung $\text{Al}(\text{NR}_2)_3$ sammelt:



Die Substanz schmilzt bei 87–88°, wird von Wasser und Säuren zersetzt und ist in ätherischer Lösung nach der ebullioskopischen Mol.-Gew.-Bestimmung monomer (M gef.: 162; M ber.: 159). Die Einführung weiterer NR_2 -Gruppen in das Alazen (4) bringt also dessen an sich schon schwache Polymerisationsneigung völlig zum Erliegen. Auch die homologe Borverbindung $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ ist monomer³. —

Führt man die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit überschüssigem Dimethylamin nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei –50° durch und destilliert den Äther und das überschüssige Dimethylamin im Vakuum bei –40° ab, so hinterbleibt ohne Wasserstoffentwicklung ein *Di-aminat*



das sich in seiner Zusammensetzung an die früher beschriebenen *Di-aminat* $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{NR}_3$ ⁵, $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{NH}_2\text{R}$ ⁶ und $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ ⁷ anschließt. Es ist nicht sehr beständig und zerfällt in ätherischer Lösung schon oberhalb von –20° unter Abspaltung von Wasserstoff und Bildung der oben (Abschn. 2) beschriebenen Verbindung $\text{AlH}(\text{NR}_2)_2$:



Außer diesem *Di-aminat* (6) dürfte wie im Falle des Trimethylamins⁵, Methylamins⁶ und Ammoniaks⁷ noch ein *Mono-aminat* $\text{AlH}_3 \cdot \text{NHR}_2$ existieren, dessen Bildung der Entstehung von $\text{AlH}_2(\text{NR}_2)$ (Abschnitt 1) vorausgehen muß. —

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die auf analogem Wege wie die Borazene gewinnbaren *Alazene* an Polymerisationsfreudigkeit ihre leichteren Homologen übertreffen.

⁴ E. Wiberg u. A. Bolz, FIAT-Review (deutsche Ausgabe), Bd. 24, S. 160.

⁵ E. Wiberg, H. Graf u. R. Usón, Z. anorg. u. allg. Chem. 272, 221 [1953].

⁶ E. Wiberg u. A. May, Z. Naturforschg. 10b, 232 [1955].

⁷ E. Wiberg u. A. May, Z. Naturforschg. 10b, 229, 230 [1955].