Die Röntgenstrukturanalyse der Pyrrolide $(CH_3)_2Al-C_4H_3NCH_3$ und $(CH_3)_2Ga-N(CCH_3)_4$

The X-Ray Structure Determination of the Pyrrolides $(CH_3)_2Al-C_4H_3NCH_3$ and $(CH_3)_2Ga-N(CCH_3)_4$

Hans-Dieter Hausen, Jochen Tödtmann, Johann Weidlein*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart

Z. Naturforsch. **49 b,** 430–433 (1994); eingegangen am 20. Oktober 1993

Pyrrolides, Dimethylmetal Derivatives, X-Ray

N-Methyl-2-dimethylaluminium pyrrolide, $(CH_3)_2Al-C_4H_3NCH_3$, crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with the lattice constants a = 700.5(1), b = 725.9(1), c = 886.8(1) pm, α = 67.69(1)°, β = 70.99(1)°, γ = 88.48(1)°, and Z = 2. This compound is isotypic with the gallium homologue [1], the shortest metal-ring contact between the two molecules of one unit cell decreases to 228.6 pm. N-dimethylgallium tetramethylpyrrolide has been synthesized from $Li-N(CCH_3)_4$ and $(CH_3)_2GaCl$. This "π-associate" crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with the lattice parameters a = 989.9(2), b = 1305.4(3), c = 878.3(2) pm, β = 112.73(1)° and 4 units per cell. Again two centrosymmetrically orientated molecules form a dimer by short (224.0 pm) intermolecular "Ga–πC" contacts but the structure differs significant from the structure of the indium homologue [1].

Wie kürzlich ausführlich beschrieben, konnten wir die homologe Reihe der N-Methyl-2-dimethylmetallpyrrolide, $(CH_3)_2M-C_4H_3NCH_3$, des Aluminiums, Galliums und Indiums in Ausbeuten von 58–68% nach der „Salzmethode" aus $LiC_4H_3NCH_3$ und dem jeweiligen Dimethylmetallchlorid synthetisieren [1]. Die große Ähnlichkeit der Eigenschaften sowie der NMR (^1H, ^{13}C)- und der Schwingungsspektren ließ übereinstimmende Strukturprinzipien erwarten; für das Galliumderivat ist röntgenstrukturanalytisch die trikline Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten je Zelle gefunden worden. Auf Grund der kurzen, intermolekularen Kontaktabstände der Galliumatome zum heterocyclischen Ring des zweiten Moleküls der Zelle führten wir die Bezeichnung „π-Assoziat" ein.

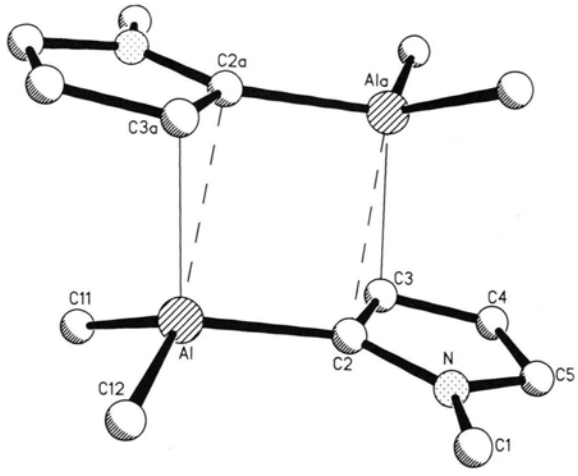

Abb. 1. „π-Assoziat" von $(CH_3)_2Al-C_4H_3NCH_3$.

Die Aluminiumverbindung ist mit dieser Galliumverbindung isostrukturell. In Abb. 1 ist das π-Dimer einer Einheitszelle von $(CH_3)_2Al-C_4H_3NCH_3$ dargestellt; Angaben zur Kristallstrukturuntersuchung sind in Tab. I enthalten, einige der wichtigsten Bindungs- und Kontaktabstände sowie Valenzwinkel können im Vergleich zu den entsprechenden Parametern des Galliumderivats nachfolgender Zusammenstellung entnommen werden:

Abstände (pm)	$(CH_3)_2AlR$	$(CH_3)_2GaR$
M–C11	196,2(2)	196,4(4)
M–C12	197,0(2)	197,7(3)
M–C2	201,2(1)	199,8(2)
M···C3a	228,6	248,1
M···C2a	264,4	276,6
M···C5b	376,0	360,6

Winkel (°)	$(CH_3)_2AlR$	$(CH_3)_2GaR$
C11–M–C12	117,3(1)	119,7(1)
C11–M–C2	111,1(1)	112,9(1)
C12–M–C2	116,9(1)	120,0(2)
C3a···M···C5b	169,7	175,3

$R = -C_4H_3NCH_3$

Die strukturelle Äquivalenz der beiden Pyrrolide gibt sich (unerwarteterweise) in praktisch identischen M–C(C11, C12, C2)-Bindungsabständen zu erkennen. Auch bei den Abständen innerhalb der heterocyclischen Ringe ist nur für die Bindung C2–C3 eine Diskrepanz von etwas mehr als 1 pm

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Weidlein.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 Tübingen
0932–0776/94/0300–0430/$ 01.30/0

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Messungen.

Summenformel; Formelmasse ($g\,mol^{-1}$)	$C_7H_{12}NAl$; 137,2	$C_{10}H_{18}NGa$; 222,0
Kristallabmessungen (mm)	$0{,}25 \times 0{,}25 \times 0{,}1$	$0{,}6 \times 0{,}4 \times 0{,}2$
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 700,5(1) pm	a = 989,9(2) pm
	b = 725,9(1) pm	b = 1305,4(3) pm
	c = 886,8(1) pm	c = 878,3(2) pm
	α = 67,69(1)°	
	β = 70,99(1)°	β = 112,73(1)°
	γ = 88,48(1)°	
Zellvolumen (pm^3)	$392{,}03(9) \times 10^6$	$1046{,}8(4) \times 10^6$
Z; ber. Dichte (g/cm^3)	2; 1,162	4; 1,408
Gerät; Strahlung	Syntex $P2_1$; MoKα (Graphitmonochromator)	
Meßbereich und -temperatur	$3° < 2\theta < 60°$; −100 °C	
$\mu(MoK_\alpha)$ (mm^{-1})	0,166	2,569
F(000)	148	464
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \le h \le 10, -10 \le k \le 10, -11 \le l \le 12$	$-13 \le h \le 12, 0 \le k \le 18, 0 \le l \le 6$
Gemessene Reflexe	2501	2450
Unabhängige Reflexe	2501	2366
Beob. Reflexe; $F > 4\sigma(F)$	2280	2334
Lösung der Struktur	direkte Methoden	
Verfeinerung	kleinste Fehlerquadratsumme; volle Matrix; Einheitsgewichte, keine Absorptionskorrektur	
Zahl der Parameter	130	109
H-Atome	isotrop verfeinert	„Riding model"
$R = \sum \lvert\lvert F_o\rvert - \lvert F_c\rvert\rvert / \sum \lvert F_o\rvert$	0,033	0,069
GOF	0,3	1,89
Atomformfaktoren, Programmsystem, Rechner	International Tables for X-ray Crystallography Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, Engl. 1974; SHELXTL Plus [6], Vax-station 3200	

festzustellen. Dagegen zeigen die Valenzwinkel mit M als Scheitelpunkt beim Aluminiumderivat durchweg eine Verkleinerung um 2–3° an; dies gilt auch für den Knickwinkel der C11–M–C12-Ebene gegen die Ebene des Pyrrolrings.

Nennenswert sind aber die Unterschiede bei den intermolekularen Kontaktabständen und einigen zugehörigen Winkeln: beispielsweise verringert sich der kürzeste Kontaktabstand der beiden Moleküle einer Zelle (M···C3a) um etwa 20 auf 228,6 pm, was allerdings den Al–C-Abstand einer einfachen Methylbrücke im dimeren Aluminiumtrimethyl [2] bzw. den kürzesten Kontaktabstand im ebenfalls dimeren, πC-assoziierten Dimethylaluminiumpropynyl, $(CH_3)_2Al-C\equiv CCH_3$ [3], immer noch um 13–14 pm übertrifft. Umgekehrt spiegelt sich die Verringerung der Wechselwirkung zwischen den Assoziaten benachbarter Elementarzellen in einer Aufweitung der Kontaktbindung M···C5b um 16 pm wider, womit sich die signifikante Abweichung von der fast idealen Leiter-Struktur des einfachen N-Diethylindiumpyrrolids [4] sowohl in einem sehr viel größeren Unterschied der beiden Kontaktbindungen M···C3a und M···C5b, wie auch in der Verkleinerung des Winkels C3a···M···C5b äußert.

Im Gegensatz zur homologen Indiumverbindung [1] ist N-Dimethylgallium-2,3,4,5-tetramethylpyrrolid nur nach der „Salzmethode" aus $Li-N(CCH_3)_4$ und $(CH_3)_2GaCl$ (in benzolischer Lösung) darstellbar. Die nach Abtrennen des Lithiumchlorids und Einengen der Lösung in etwa 60-proz. Ausbeute erhaltenen, farblosen Kristalle sind außerordentlich hydrolyseempfindlich; sie lösen sich in aprotischen Lösungsmitteln etwas besser als das Indiumhomologe und schmelzen unter langsamer Zersetzung (Braunfärbung) bei 162 °C. Das Massenspektrum (70 eV, 415 K Quellen- und 365 K Probentemperatur) zeigt ein dem Indiumderivat völlig entsprechendes Zerfallsschema [1], doch können anhand der Isotopenaufspaltungen auch schwache Peaks gesichert zugeordnet werden (z.B. $[Dimer]^+$ mit m/e = 446/444/442 und 0,3/1,0/0,8% oder $[Monomer]^+$ mit m/e = 223/221 und 41,0/65,2%).

Auch die Daten der Kernresonanzspektren fügen sich zwanglos in die Reihe der bereits bekannten Größen [1] ein:

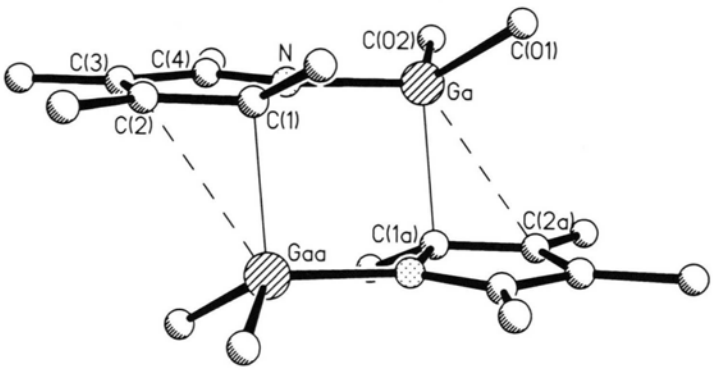

Abb. 2. „π-Assoziat" von $(CH_3)_2Ga-N(CCH_3)_4$.

δ^1H (C_6D_6 gegen TMS): $-0{,}24$ (CH_3Ga); 1,74 ($CH_3^{3,4}$); 1,92 ($CH_3^{2,5}$); $\delta^{13}C$ (C_6D_6 gegen TMS): $-4{,}01$ (CH_3Ga; $^1J = 120{,}8$ Hz); 10,21 ($CH_3^{3,4}$; $^1J = 125{,}9$ Hz); 15,45 ($CH_3^{2,5}$; $^1J = 127{,}3$ Hz); 136,38 ($C^{2,5}$); ($C^{3,4}$ ist verdeckt) ppm.

Ebensowenig kann dem IR- oder Ramanspektrum ein Hinweis auf eine Änderung der Molekülstruktur entnommen werden. Selbst die Röntgen-Einkristallstrukturuntersuchung läßt zunächst keine ungewöhnlichen Unterschiede der dimeren π-Assoziate des Galliums und Indiums erkennen, denn in beiden Fällen sind zwei gegensinnig orientierte Moleküle über je ein αC-Atom (C(1), C(1a) in Abb. 2) der heterocyclischen Ringe verbunden und nur die Gallium- sowie die C(1) bzw. C(1a)-ständigen Methylreste sind aus der Ebene der Einzelmoleküle herausgedrängt. (Ebene C(01) – Ga – C(02) gegen den NC_4-Ring um 41,9°; Bindung C(1) – CH_3 um 25,5°).

Der markante Unterschied besteht in der Kristallstruktur dieser Tetramethylpyrrolide: während beim triklinen Indiumprodukt ($P\bar{1}$) die Anordnung der einzelnen π-Dimeren eine lockere Wechselbeziehung zu den Einheiten benachbarter Zellen zuläßt und den Zentralatomen die Koordinationszahl 5 zugeordnet werden kann, liegen die Assoziate des monoklin kristallisierenden Galliumderivates ($P2_1/c$) fast senkrecht zueinander (Abb. 3), so daß sich keine weitere Kontaktbindung auszubilden vermag. Die Galliumatome sind nur vierfach koordiniert, was die drastische Verkürzung der Kontaktbindung M ··· C(1a) von 257,5 (In[1]) auf 224,0 pm erklärt. Diese Kontaktbindung unterschreitet den bereits zu Vergleichen herangezogenen Ga ··· C-Kontakt des ebenfalls über ein π-System assoziierten Dimethylgalliumphenylethynyls, $(CH_3)_2Ga-C\equiv CC_6H_5$ [5], noch um 13,5 pm.

Die Kristalldaten und Angaben zu den röntgenographischen Messungen an $(CH_3)_2Ga-N(CCH_3)_4$ sind ebenfalls in Tab. I enthalten; die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind – zusammen mit den entsprechenden Werten des vorgenannten Alkynyls – nachfolgend zusammengestellt:

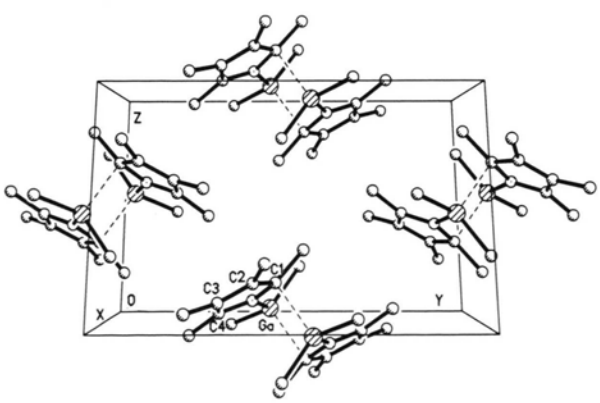

Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(CH_3)_2Ga-N(CCH_3)_4$.

Abstände (pm)	$(CH_3)_2Ga-N(CCH_3)_4$
Ga – C01	195,8(7)
Ga – C02	197,8(5)
Ga – N	198,7(4)
Ga ··· C1a	224,0(6)
Ga ··· C2a	279,0(6)

Abstände (pm)	$(CH_3)_2Ga-C\equiv CC_6H_5$
Ga – C01	195,2(8)
Ga – C02	195,3(7)
Ga – C≡	200,4(4)
Ga ··· C1a	237,5(7)
Ga ··· C2a	272,2(7)

Winkel (°)	$(CH_3)_2Ga-N(CCH_3)_4$
C01 – Ga – C02	114,0(3)
C01 – Ga – N	113,6(2)
C02 – Ga – N	113,3(2)
C1a ··· Ga – N	95,2

Winkel (°)	$(CH_3)_2Ga-C\equiv CC_6H_5$
C01 – Ga – C02	126,8(3)
C01 – Ga – C≡	111,5(3)
C02 – Ga – C≡	113,8(3)
C1a ··· Ga – C≡	86,7

In den homologen Reihen der N- bzw. C^2-dialkylmetallsubstituierten Pyrrole stellt somit das „πC-Dimer", bestehend aus weitgehend planaren Einzelmolekülen, die häufigste Strukturform dar. Die bislang signifikantesten Abweichungen hiervon weist das N-Dimethylindiumpyrrolid (Kettenstruktur [7]) sowie der aus LiCl und zwei Äquivalenten $(CH_3)_2Al-N(CCH_3)_4$ gebildete Komplex (Sandwichstruktur [8]) auf.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57782, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Unser Dank gilt erneut dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

[1] J. Tödtmann, W. Schwarz, J. Weidlein, A. Haaland, Z. Naturforsch. **48b,** 1437 (1993).
[2] A. Almenningen, S. Halvorsen, A. Haaland, Acta Chem. Scand. **25,** 1937 (1971).
[3] A. Almenningen, L. Fernholt, A. Haaland, J. Organomet. Chem. **155,** 245 (1978).
[4] M. Porchia, F. Benetollo, N. Brianese, G. Rossetto, P. Zanella, G. Bombieri, J. Organomet. Chem. **424,** 1 (1992).
[5] B. Tecle, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, Inorg. Chem. **20,** 2335 (1981).
[6] Siemens Analytical X-Ray Instruments, SHELXTL Plus, Release 3.4, Januar (1989).
[7] H.-D. Hausen, K. Locke, J. Weidlein, J. Organomet. Chem. **423,** C1 (1992).
[8] H.-D. Hausen, J. Tödtmann, J. Weidlein, J. Organomet. Chem., im Druck.