

# Röntgenstrukturbestimmung von $\text{AlCl}_3$ -Pyridin-Addukten: Der strukturelle Aufbau im *trans*-Dichlorotetrakis(pyridin)aluminium(III)- Tetrachloroaluminat(III) und im Trichlorotris(pyridin)aluminium(III)

X-ray Diffraction Study of  $\text{AlCl}_3$ -Pyridine Adducts:

The Crystal Structure of *trans*-Dichlorotetrakis(pyridine)aluminium(III)tetrachloroaluminat(III) and of Trichlorotris(pyridine)aluminium(III)

Peter Pullmann und Karl Hensen\*

Institut für physikalische und theoretische Chemie, Universität Frankfurt/Main, Abt. Niederursel, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main- Niederursel

Jan W. Bats

Institut für Kristallographie, Universität Frankfurt/Main, Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt/Main

Z. Naturforsch. **37b**, 1312–1315 (1982); eingegangen am 5. Mai 1982

Aluminium Chloride, Pyridine, Crystal Structure

Crystals of  $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2][\text{AlCl}_4]$  are orthorhombic,  $\text{Pna}2_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 18.522(7)$ ,  $b = 15.141(5)$ ,  $c = 9.593(3)$  Å,  $V = 2690(2)$  Å<sup>3</sup>,  $D_c = 1.440$  g/cm<sup>3</sup>. The structure has been solved from 5968 diffractometer measured intensities and refined by full-matrix least squares to  $R_w(F) = 0.032$ . The crystal structure shows the complex to be *trans*-dichlorotetrakis(pyridine)aluminium(III) tetrachloroaluminat(III). The mean *trans* Al–Cl- and *trans* Al–N-distances in the octahedron are 2.279(3) and 2.070(4) Å, respectively. Crystals of  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{Cl}_3$  are monoclinic,  $\text{P}2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 7.261(2)$ ,  $b = 29.961(4)$ ,  $c = 8.624(1)$  Å,  $\beta = 98.12(2)^\circ$ ,  $V = 1857(1)$  Å<sup>3</sup>,  $D_c = 1.326$  g/cm<sup>3</sup>. The structure has been solved from 4707 diffractometer measured intensities and refined to  $R_w(F) = 0.028$ . The crystal structure shows octahedral complexes  $\text{AlCl}_3 \cdot 3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$  with *trans* geometry. The Al–N-distance *trans* to chlorine (2.096(2) Å) is significantly longer than the two other Al–N-distances (mean 2.072(2) Å).

## Einleitung

Röntgenstrukturanalysen kristalliner Addukte von  $\text{AlCl}_3$  mit Donormolekülen, wie z. B. tertiären Stickstoffbasen, zeigen für Aluminium die Koordinationszahlen 4, 5 und 6. So ist die Ligandenanordnung um das Al-Atom im  $\text{AlCl}_3\text{NH}_3$  [1] und im  $\text{AlCl}_3\text{NMe}_3$  [2] tetraedrisch, während in den trigonalbipyramidal aufgebauten 1:2-Addukten von  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{NMe}_3$  [3] und mit  $\text{NHMe}_2$  [4] die Stickstoffatome bi-axial angeordnet sind. Für 4- und 5-fach koordiniertes Aluminium sind in dieser Verbindungsklasse bisher nur Beispiele nichtionischer Komplexe gefunden worden. Aluminium mit der Koordinationszahl 6 kann neben molekularen ( $\text{AlCl}_3(2,2',2''\text{-Terpyridin})$ , [5]) auch ionische Strukturen ausbilden, die das Zentralatom im *cis*- $[\text{AlCl}_2(2,2'\text{-Dipyridin})_2]\text{Cl}$  [6] in einem oktaedrischen Kation und im  $[\text{AlCl}(\text{MeCN})_5][\text{AlCl}_4]_2$  [7] neben der oktaedrischen zusätzlich in tetraedri-

scher Umgebung im  $\text{AlCl}_4$ -Anion zeigen. Die unterschiedliche Koordination in der zuletzt genannten Verbindung konnte auch in solvatisiertem Zustand mittels <sup>27</sup>Al-NMR Untersuchungen nachgewiesen werden [8].

Im System  $\text{AlCl}_3$ -Pyridin sind Addukte gefunden worden, die sich durch die stöchiometrischen Verhältnisse 1:1, 1:2 und 1:3 beschreiben lassen [9, 10]. Die Komplexe mit den Molverhältnissen 1:2 und 1:3 wurden von uns röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die entsprechenden Kristall- und Molekülstrukturen sollen hier vorgestellt werden. Im gleichen System konnten wir die Kristallstrukturen der Hydrolyseprodukte Pyridiniumchlorid in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  (von Rérat [11] gefunden:  $\text{P}2_1/m$ ), sowie einer Mischverbindung aus Pyridiniumchlorid und Pyridiniumtetrachloroaluminat(III) im Verhältnis 1:2 lösen [12].

## Experimentelles

Die Züchtung von Einkristallen des in benzolischer Lösung hergestellten 1:2-Adduktes erfolgte

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. K. Hensen.  
0340-5087/82/1000-1312/\$ 01.00/0

durch Sublimation. Von der 1:3-Verbindung konnten nach Auflösen von AlCl<sub>3</sub> in Pyridin Kristalle durch langsames Verdampfen des überschlüssigen Pyridins gewonnen werden. Bedingt durch die große Hydrolyseempfindlichkeit beider Verbindungen mußten alle Arbeiten in einer Argonatmosphäre durchgeführt werden. Die Kristalle wurden in Mark-Röhrchen eingeschmolzen (kristallographische Daten siehe Tab. I).

Tab. I. Kristallographische Daten (Standardabweichungen in Klammern).

	[AlCl <sub>2</sub> Py <sub>4</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ]	AlCl <sub>3</sub> Py <sub>3</sub>
<i>a</i> (Å)	18,522(7)	7,261(2)
<i>b</i> (Å)	15,141(5)	29,961(4)
<i>c</i> (Å)	9,593(3)	8,624(1)
$\beta$ (°)	90,0	98,12 (2)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2690 (2)	1857 (1)
RG	Pna 2 <sub>1</sub>	P 2 <sub>1</sub> /c
<i>Z</i>	4	4
Diffraktometer	Syntex P 2 <sub>1</sub>	Nonius CAD 4
Wellenlänge (Å)	0,7107	0,7107
Reflexe gemessen	5968	4707
Reflexe verfeinert	1724	2347
<i>R<sub>w</sub></i> (F)	0,032	0,028

Die Lösung beider Strukturen erfolgte mittels direkter Methoden (MULTAN 80, [13]). Die ersten E-Werte zeigten für beide Strukturen die Atompositionen des Oktaedergerüsts und für die ionische Struktur zusätzlich das Tetraeder. Differenz-Fourier-Synthesen vervollständigten die Molekülgeometrien, ausgenommen die H-Atome, deren Atompositionen berechnet wurden. Die Temperaturfaktoren wurden, mit Ausnahme der Wasserstoffe, anisotrop verfeinert.

## Ergebnisse und Diskussion

Aluminium liegt im *trans*-[AlCl<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>][AlCl<sub>4</sub>] (Py = Pyridin) in einer Vierfach- und einer Sechsfachkoordination vor. Im oktaedrischen Kation umgeben das Zentralatom vier Pyridinmoleküle in äquatorialer Position mit axial angeordneten Chloratomen. Die Ebenen dieser *trans*-ständigen Pyridinringe sind, vermutlich aus sterischen Gründen, zueinander um Winkel zwischen 57,7° und 86,4° propellerartig verdreht. Das Anion wird durch ein AlCl<sub>4</sub>-Tetraeder gebildet (siehe Abb. 1). Die Winkel im Oktaeder (88,2(1)°–91,6(1)°) und im Tetraeder (107,41(9)°–111,2(1)°) zeigen geringe Abweichungen von der Idealgeometrie. Während die Al–Cl-Abstände (siehe Tab. 2) im Tetraeder die in der Literatur für diese Koordination bekannten Daten be-

stätigen [7], ergeben sich im Oktaeder für die *trans*-Chloratome größere Abstände zum Aluminium als im *cis*-[AlCl<sub>2</sub>(2,2'-Dipyridin)<sub>2</sub>]Cl (gemittelt: 2,255(2) Å, [6]). Die jeweils einem N-Atom gegenüberliegende Al–N-Bindung ist im Pyridinaddukt (gemittelt: 2,070(4) Å) ebenfalls länger als in der Dipyridinverbindung (gemittelt: 2,025(3) Å). Die *trans*-Geometrie in diesem Pyridinaddukt ist ein überraschendes Ergebnis im Vergleich zur *cis*-Anordnung in der Dipyridinverbindung [6]. Während sich eine *trans*-Geometrie für die Dipyridinmoleküle wahrscheinlich auf Grund der sich sterisch behindernden  $\alpha$ -Wasserstoffatome ausschließt, wird sie für

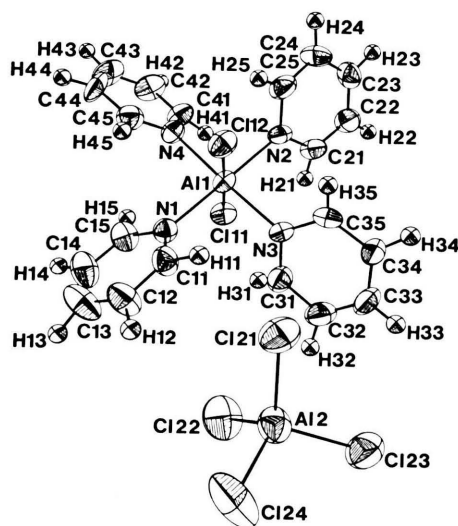


Abb. 1. Struktur des *trans*-[AlCl<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>][AlCl<sub>4</sub>]; die Temperaturellipsoide umfassen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. II. Abstände (Å) mit Standardabweichungen (in Klammern) im *trans*-[AlCl<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>][AlCl<sub>4</sub>].

Al(1)–N(1)	2,064(4)	Al(1)–N(2)	2,079(4)
Al(1)–N(3)	2,061(4)	Al(1)–N(4)	2,075(4)
Al(1)–Cl(11)	2,278(3)	Al(1)–Cl(12)	2,280(3)
Al(2)–Cl(21)	2,134(2)	Al(2)–Cl(22)	2,127(2)
Al(2)–Cl(23)	2,121(2)	Al(2)–Cl(24)	2,125(2)

Tab. III. Abstände (Å) mit Standardabweichungen (in Klammern) im AlCl<sub>3</sub>Py<sub>3</sub>.

Al–Cl(1)	2,299(1)	Al–Cl(2)	2,275(1)
Al–Cl(3)	2,285(1)	Al–N(1)	2,096(2)
Al–N(2)	2,075(2)	Al–N(3)	2,067(2)

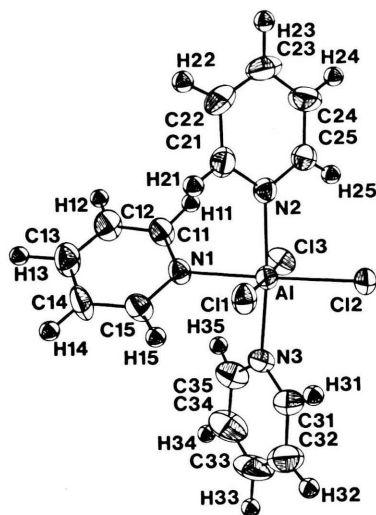


Abb. 2. Struktur des  $\text{AlCl}_3\text{Py}_3$ ; die Temperaturellipsoide umfassen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. IV. Atomkoordinaten von  $[\text{AlCl}_2\text{Py}_4][\text{AlCl}_4]$  (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Al(2)	0,52235(9)	0,1930 (1)	0,37176(0)
Cl(21)	0,59302(8)	0,26641(9)	0,5038 (2)
Cl(22)	0,4816 (1)	0,2744 (1)	0,2090 (2)
Cl(23)	0,5834 (8)	0,08886(9)	0,2827 (2)
Cl(24)	0,43505(8)	0,1434 (1)	0,4923 (2)
Al(1)	0,70109(8)	0,56883(9)	0,3175 (2)
Cl(11)	0,68916(7)	0,58873(8)	0,0832 (2)
Cl(12)	0,70844(7)	0,54902(7)	0,5527 (2)
N(1)	0,5903 (2)	0,5608 (2)	0,3357 (4)
N(2)	0,8129 (2)	0,5763 (2)	0,3039 (4)
N(3)	0,7092 (2)	0,4344 (2)	0,2876 (4)
N(4)	0,6991 (2)	0,7049 (2)	0,3432 (4)
C(11)	0,5581 (3)	0,4964 (3)	0,4059 (6)
C(12)	0,4869 (3)	0,4855 (4)	0,4217 (6)
C(13)	0,4426 (3)	0,5462 (5)	0,3601 (7)
C(14)	0,4723 (3)	0,6134 (4)	0,2905 (7)
C(15)	0,5449 (3)	0,6195 (3)	0,2761 (6)
C(21)	0,8491 (3)	0,5424 (3)	0,1957 (6)
C(22)	0,9221 (3)	0,5461 (3)	0,1865 (6)
C(23)	0,9596 (3)	0,5885 (4)	0,2840 (8)
C(24)	0,9246 (3)	0,6245 (4)	0,3963 (7)
C(25)	0,8526 (3)	0,6150 (3)	0,4036 (6)
C(31)	0,6689 (3)	0,3908 (3)	0,1947 (6)
C(32)	0,6759 (3)	0,3033 (4)	0,1664 (6)
C(33)	0,7262 (3)	0,2573 (3)	0,2353 (6)
C(34)	0,7692 (3)	0,2971 (4)	0,3303 (7)
C(35)	0,7587 (3)	0,3857 (4)	0,3537 (6)
C(41)	0,7361 (3)	0,7582 (4)	0,2580 (6)
C(42)	0,7339 (4)	0,8476 (4)	0,2686 (8)
C(43)	0,6932 (4)	0,8870 (4)	0,3682 (9)
C(44)	0,6549 (3)	0,8342 (4)	0,4561 (7)
C(45)	0,6599 (3)	0,7437 (4)	0,4404 (6)

Tab. V. Atomkoordinaten von  $\text{AlCl}_3\text{Py}_3$  (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Al	0,0271 (1)	0,62275(3)	0,26247(9)
Cl(1)	−0,20627(9)	0,66134(2)	0,35827(7)
Cl(2)	0,20140(9)	0,62306(2)	0,50341(8)
Cl(3)	0,2489 (0)	0,58354(3)	0,15662(9)
N(1)	−0,1346 (3)	0,62501(8)	0,0412 (2)
N(2)	0,1420 (3)	0,68298(7)	0,2059 (2)
N(3)	−0,1031 (3)	0,56322(7)	0,3017 (3)
C(11)	−0,0564 (4)	0,6345 (1)	−0,0875 (3)
C(12)	−0,1572 (4)	0,6386 (1)	−0,2336 (3)
C(13)	−0,3457 (5)	0,6323 (1)	−0,2533 (3)
C(14)	−0,4285 (4)	0,6220 (1)	−0,1240 (3)
C(15)	−0,3195 (4)	0,6192 (1)	0,0204 (3)
C(21)	0,0390 (4)	0,7173 (1)	0,1418 (3)
C(22)	0,1130 (5)	0,7570 (1)	0,1028 (4)
C(23)	0,3018 (5)	0,7625 (1)	0,1327 (4)
C(24)	0,4094 (4)	0,7282 (1)	0,1983 (4)
C(25)	0,3264 (4)	0,6894 (0)	0,2324 (3)
C(31)	−0,1627 (4)	0,5550 (0)	0,4387 (3)
C(32)	−0,2521 (5)	0,5164 (1)	0,4686 (5)
C(33)	−0,2839 (5)	0,4850 (1)	0,3548 (6)
C(34)	−0,2229 (6)	0,4922 (1)	0,2157 (5)
C(35)	−0,1329 (5)	0,5311 (1)	0,1932 (4)

die Pyridinliganden durch die Drehung ihrer Molekülebenen ermöglicht. Das *trans*- $[\text{AlCl}_2\text{Py}_4][\text{AlCl}_4]$  erweist sich als isostrukturell zur entsprechenden Galliumverbindung [14].

Im Trichlorotrīs(pyridin)aluminium(III) ( $\text{AlCl}_3\text{Py}_3$ ) sind die Liganden ähnlich dem  $\text{AlCl}_3(2.2'.2''\text{-Terpyridin})$  [5] oktaedrisch um das Zentralatom angeordnet. Die Ebenen der Pyridinringe aber sind, vergleichbar mit  $[\text{AlCl}_2\text{Py}_4][\text{AlCl}_4]$ , im  $\text{AlCl}_3\text{Py}_3$  zueinander um Winkel von  $58,8^\circ$  bis  $89,4^\circ$  verdreht (siehe Abb. 2). Das Oktaeder zeigt sich mit Winkeln zwischen  $87,12(9)^\circ$  und  $93,57(7)^\circ$  leicht verzerrt. Während sich im  $\text{AlCl}_3\text{Py}_3$  und im  $[\text{AlCl}_2\text{Py}_4][\text{AlCl}_4]$  vergleichbare Al-N- und Al-Cl-Abstände nahezu entsprechen (siehe Tab. III), ergibt sich für die Al-N-Bindung in *trans*-Stellung zu einem Chloratom im  $\text{AlCl}_3\text{Py}_3$  ein um ca.  $0,046 \text{ \AA}$  längerer Abstand als im Dipyridinaddukt [6]. Eine ähnliche Anordnung der Atome im Oktaeder von  $\text{AlCl}_3\text{Py}_3$  konnte auch im  $\text{InBr}_3\text{Py}_3$  [15] beobachtet werden.\*

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50197, des Autors und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

- [1] K. N. Semenenko, E. B. Lobkovskii, V. B. Polyakova, I. I. Korobov und O. V. Kravchenko, *Koord. Khim.* **4**, 1649 (1978).
- [2] D. F. Grant, R. C. Killean und J. L. Lawrence, *Acta Cryst.* **B 25**, 377 (1969).
- [3] I. R. Beattie, G. A. Ozin und H. E. Blayden, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2535.
- [4] A. Ahmed, W. Schwarz und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **434**, 207 (1977).
- [5] G. Beran, K. Dymok, H. A. Patel, A. J. Carty und P. M. Boorman, *Inorg. Chem.* **11**, 896 (1972).
- [6] P. L. Bellavance, E. R. Corey und G. W. Hey, *Inorg. Chem.* **16**, 462 (1977).
- [7] J. A. K. Howard, L. E. Smart und C. J. Gilmore, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 477.
- [8] F. W. Wehrli und R. Hoerd, *J. Magn. Reson* **42**, 334 (1981).
- [9] D. D. Eley und H. Watts, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1914.
- [10] J. W. Wilson und I. J. Worrall, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3**, 57 (1967).
- [11] B. Rérat, *C. R. Acad. Sci.* **249**, 555 (1959).
- [12] P. Pullmann, Dissertation Universität Frankfurt/M. 1982.
- [13] P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain und J.-P. Declercq, MULTAN 80, a system of computer programmes for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data (1980).
- [14] I. Sinclair, R. W. H. Small und I. J. Worrall, *Acta Crystallogr.* **B 37**, 1290 (1981).
- [15] R. W. H. Small und I. J. Worrall, *Acta Crystallogr.* **B 38**, 932 (1982).