

Aluminiumbromid-Pyridiniumbromid-Verbindung: Kristallstruktur

Kristallstrukturbestimmung von [Tris(pyridinium)bromid]bis(tetrabromoaluminat(III))

Aluminiumbromide-Pyridiniumbromide Compounds: Crystal Structure

Crystal Structure Determination of [Tris(pyridinium)bromide]bis(tetrabromoaluminate(III))

Harald Burger, Karl Hensen* und Peter Pickel

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Frankfurt am Main,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Z. Naturforsch. **43b**, 963–965 (1988); eingegangen am 11. März 1988

Aluminiumbromide, Pyridiniumbromide, Addition Compound, Crystal Structure

The compound $[(\text{PyH})_3\text{Br}][\text{AlBr}_4]_2$ is formed by melting stoichiometric amounts of $\text{AlBr}_3/\text{PyHBr}$ in a ratio of 2:3. It crystallizes in the orthorhombic space group Pbca with lattice constants $a = 1365.5(2)$, $b = 1616.0(2)$, $c = 2783.7(3)$ pm, $Z = 8$, $D_c = 2.21$ g/cm³. The structure was solved from 2810 diffractometer measured intensities (Cu-K α radiation) and refined to $R_w(F) = 0.071$. The cation shows three pyridinium ions attached *via* N–H–Br hydrogen bonds to a central bromide ion. The N–Br distances are 321(1), 321(2) and 332(2) pm.

Bei der Untersuchung der Additionsverbindungen des Aluminiumchlorids mit der Lewis-Base Pyridin (AlCl_3Py_3 , $[\text{AlCl}_2\text{Py}_4][\text{AlCl}_4]$) durch Pullmann [1] erhielt dieser durch teilweise Hydrolyse die Verbindung $[(\text{PyH})_3\text{Cl}][\text{AlCl}_4]_2$, deren Struktur bereits bestimmt wurde [2]. Seemann erstellte die Phasendiagramme der Systeme $\text{AlCl}_3/\text{PyHCl}$ [3], $\text{AlBr}_3/\text{PyHBr}$ [4] und $\text{AlCl}_3/\text{PyHBr}$ [5]. In den ersten beiden Phasendiagrammen zeigen sich vier Verbindungsbildungen, in dem dritten Phasendiagramm dagegen nur zwei, an deren Strukturklärung gearbeitet wird. Im Jahre 1987 gelang Ewald [6] die Strukturklärung der Verbindung $[(\text{PyH})_3\text{Br}][\text{AlCl}_3\text{Br}]_2$. Die hier vorgestellte Struktur des $[(\text{PyH})_3\text{Br}][\text{AlBr}_4]_2$ stellt die Fortsetzung der Untersuchungen an dem Systemtyp AlX_3/PyHY (X, Y = Cl, Br, I; Py = Pyridin) dar. Die Verbindungen dieses Systemtyps sind durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen von AlX_3 und PyHY erhältlich.

Experimenteller Teil

Aus der in Chloroform (Fa. Merck, p. a., stabilisiert mit 60 ppm 2-Methyl-2-buten) gelösten 2:3-Verbindung gelang die Einkristallzucht durch langsames Verdampfen des Chloroforms bei einer Tempe-

ratur von 23 °C mit einem Temperaturunterschied von *ca.* 5 °C unter Normaldruck. Wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der benutzten Substanzen erfolgten alle Arbeiten in einer Argon-Schutzgasatmosphäre.

Kristallographische Daten siehe Tab. I.

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

a (pm)	1356,5(2)
b (pm)	1616,0(2)
c (pm)	2783,7(3)
V (nm ³)	6,102
Summenformel	$\text{Al}_2\text{Br}_9\text{N}_3\text{C}_{15}\text{H}_{18}$
Röntgengichte (g/cm ³)	2,21
RG	Pbca
Z	8
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4
Wellenlänge (pm)	154,25
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -scan)
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ (cm ⁻¹)	149,8
Reflexe gemessen	3762
Reflexe verfeinert	2810**
R	0,079
$R_w(F)$	0,071
$\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max})$ (e/Å ³)	0,69

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52909, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

** Nach Durchführung der Absorptionskorrektur und Datenreduktion wurden alle $F_{\text{obs}} < 0$ auf $F_{\text{obs}} = 0$ gesetzt.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Karl Hensen.

Die Lösung der Struktur erfolgte mittels direkter Methoden [7]. Fourier- und Differenzfouriersynthesen [8, 9] vervollständigten die Molekülgeometrien, ausgenommen die Lage der Wasserstoffatome, deren Atompositionen berechnet wurden. Die Temperaturfaktoren wurden, mit Ausnahme der Wasserstoffatome, anisotrop verfeinert.

Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindung Tris(pyridinium)bromid-bis(tetra-bromoaluminat(III)) enthält in ihrer asymmetrischen Einheit (siehe Abb. 1) zwei leicht verzerrte $[\text{AlBr}_4]$ -Tetraeder und ein $[(\text{PyH})_3\text{Br}]^{2+}$ -Kation. In dem $[(\text{PyH})_3\text{Br}]^{2+}$ -Kation gruppieren sich die Stickstoffatome der drei Pyridinium-Einheiten annähernd symmetrisch im Abstand von 321(1) pm, 321(2) pm und 332(2) pm um ein Bromidion (siehe Tab. II). Die Geometrie dieses Kations ist die einer leicht verzerrten trigonalen Pyramide. Dabei liegt das Bromidion in einem Abstand von 118 pm zu einer von den drei Pyridinium-Stickstoffatomen gebildeten Ebene. Die Ebene der drei Pyridiniumringe sind zueinander in Winkeln zwischen $42,7^\circ$ und $79,4^\circ$ verdreht.

Betrachtet man das $[(\text{PyH})_3\text{Br}]^{2+}$ -Kation im Rahmen des Gillespie-Modells, so läßt sich die Struktur

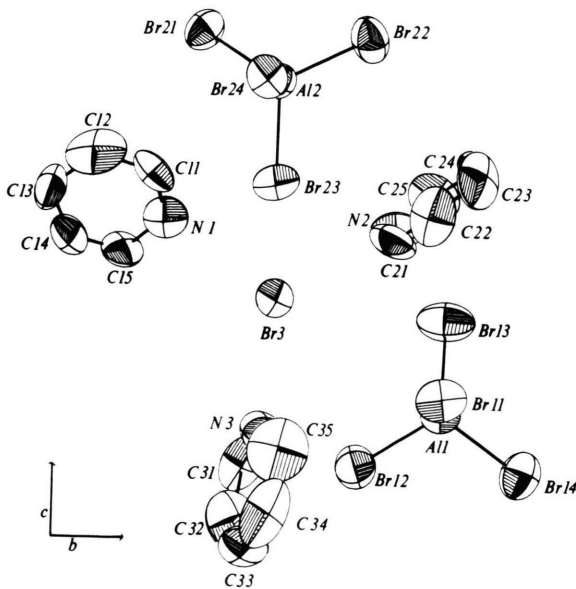


Abb. 1. Struktur der asym. Einheit von $[(\text{PyH})_3\text{Br}][\text{AlBr}_4]_2$. Die Temperaturellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. II. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) im $[(\text{PyH})_3\text{Br}][\text{AlBr}_4]_2$ (Standardabweichungen in Klammern).

	(pm)		($^\circ$)
Al1–Br11	228,7(4)	Br11–Al1–Br12	109,9(2)
Al1–Br12	228,1(5)	Br11–Al1–Br13	107,8(2)
Al1–Br13	227,6(4)	Br11–Al1–Br14	109,7(2)
Al1–Br14	229,9(5)	Br12–Al1–Br13	111,3(2)
		Br12–Al1–Br14	107,4(2)
		Br13–Al1–Br14	110,7(2)
Al2–Br21	228,8(4)	Br24–Al2–Br21	109,4(2)
Al2–Br22	229,1(4)	Br24–Al2–Br22	109,9(2)
Al2–Br23	229,2(4)	Br24–Al2–Br23	107,9(2)
Al2–Br24	228,7(4)	Br21–Al2–Br22	110,7(2)
		Br21–Al2–Br23	108,9(2)
		Br22–Al2–Br23	110,1(2)
Br3–N1	321(1)	N1–Br3–N2	107,7(4)
Br3–N2	321(2)	N1–Br3–N3	106,2(5)
Br3–N3	332(2)	N2–Br3–N3	109,6(5)

Tab. III. Ortsparameter der Atome im $[(\text{PyH})_3\text{Br}][\text{AlBr}_4]_2$. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z
Br3	–0,0752(1)	0,25027(9)	0,33442(6)
Al1	–0,1573(3)	0,0167(3)	0,2449(2)
Br11	0,0096(2)	0,0159(1)	0,25662(6)
Br12	–0,2021(2)	0,1327(1)	0,20370(6)
Br13	–0,2308(2)	0,0118(1)	0,31836(6)
Br14	–0,2022(1)	–0,0957(1)	0,19922(6)
Al2	0,3001(3)	0,2492(3)	0,5039(2)
Br21	0,2237(1)	0,35597(9)	0,54305(6)
Br22	0,2583(2)	0,1248(2)	0,53778(6)
Br23	0,2544(2)	0,2515(1)	0,42468(6)
Br24	0,4672(1)	0,26741(9)	0,50747(6)
N1	0,0040(8)	0,4040(7)	0,3961(5)
C11	0,061(1)	0,422(1)	0,4318(6)
C12	0,078(1)	0,502(1)	0,4463(7)
C13	0,035(2)	0,5637(9)	0,4182(7)
C14	–0,020(1)	0,537(1)	0,3813(6)
C15	–0,034(1)	0,4634(8)	0,3706(5)
N2	–0,007(2)	0,084(1)	0,3881(6)
C21	0,083(2)	0,087(2)	0,3803(6)
C22	0,144(2)	0,033(2)	0,401(1)
C23	0,109(2)	–0,028(1)	0,4291(9)
C24	0,007(2)	–0,027(1)	0,4384(6)
C25	–0,051(1)	0,032(2)	0,4149(8)
N3	0,035(3)	0,263(1)	0,2283(8)
C31	–0,025(2)	0,291(2)	0,206(1)
C32	–0,008(2)	0,303(2)	0,159(2)
C33	0,073(3)	0,287(2)	0,1403(7)
C34	0,140(2)	0,258(2)	0,166(2)
C35	0,127(3)	0,242(2)	0,216(1)

durch eine näherungsweise tetraedrische Elektrodichteverteilung des, in dem Kation als Zentralatom fungierenden, Bromidions deuten. Dabei weist das nicht an H-Brücken teilnehmende Elektronenpaar des Broms auf eine der vier Tetraederecken.

Das Kristallgitter der Verbindung baut sich entlang der *c*-Achse (parallel der (*a*, *b*)-Ebene) in der Schichtenfolge ABAB auf. A wird aus $[\text{AlBr}_4]^-$ -Einheiten (für $c \approx 0; 0,5; 1; \dots$), B aus $[(\text{PyH})_3\text{Br}]^{2+}$ -Einheiten (für $c \approx 0,25; 0,75; 1,25; \dots$) gebildet.

-
- [1] P. Pullmann und K. Hensen, Z. Naturforsch. **37b**, 1312 (1982).
[2] P. Pullmann und K. Hensen, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[3] G. Seemann und K. Hensen, Z. Naturforsch. **41b**, 665 (1986).
[4] G. Seemann und K. Hensen, Z. Naturforsch. **42b**, 1052 (1987).
[5] G. Seemann, private Mitteilungen.
[6] K. Hensen, G. Ewald und P. Pickel, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[7] P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain und J. Declercq, Multan, a Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures, Version 1980, University York.
[8] J. M. Stewart, „The X-RAY System“, Version of June 1974, update Jan. 1975, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland.
[9] C. J. Johnson, „ORTEP, FORTRAN – Terminal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations ORNL 3794“, Revised Oak Ridge Nat. Lab.