

Journal of Organometallic Chemistry, 423 (1992) C1–C4
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22357PC

Preliminary communication

Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{CH}_3)_2\text{InNC}_4\text{H}_4$

H.-D. Hausen, K. Locke und J. Weidlein *

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)

(Eingegangen den 5. September 1991)

Abstract

$(\text{CH}_3)_2\text{InNC}_4\text{H}_4$ crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with a 656.2(2), b 853.7(2), c 1313.6(3) pm and $Z = 4$. Infinite chains are formed by the linkage of $(\text{CH}_3)_2\text{In}$ -groups via the N and the C(3) atom of the pyrrole ring.

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung und die spektroskopische Charakterisierung von Dialkylindiumderivaten verschiedener N-Heteroaromaten. Solche Verbindungen entstehen problemlos bei der Umsetzung von InR_3 ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5) mit äquimolaren Mengen an ungesättigten Heterocyclen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{H}[\text{N}_x(\text{CH})_y]$ unter Eliminierung von Methan bzw. Ethan [1]. Die resultierenden Azolide mit $x = 2$ und $y = 3$ sind nach Aussage kryoskopischer oder massenspektrometrischer Messungen zwei-, drei- oder auch vierfach assoziiert, wobei ausschließlich Koordinationen von $\text{R}_2\text{In}-\text{N}^1(\text{CH})_3\text{N}^2 \cdots \text{InR}_2-\text{N}^1 \cdots \text{N}^2 \cdots$ eine cyclische Oligomerisierung herbeiführen. Die vergleichbare Wechselwirkung ist zwischen monomeren Einheiten des Dimethylindiumderivats von Pyrrol (d.h. $\text{H}[\text{N}_x(\text{CH})_y]$ mit $x = 1$ und $y = 4$) nicht möglich. Aufgrund des vergleichsweise hohen Schmelzpunktes (118–120°C, unter Zersetzung), der Lichtempfindlichkeit, der sehr mäßigen Löslichkeit und des Schwingungsspektrums postulierten wir für diese, mit Dimethylindiumcyclopentadienid, $(\text{CH}_3)_2\text{InC}_5\text{H}_5$ [2], isoelektronischen Verbindung eine Struktur, bei der das π -System des aromatischen Rings die Assoziation im Kristallverband bewirkt.

Zur endgültigen Klärung des Sachverhalts wird hier über die Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3)_2\text{InNC}_4\text{H}_4$ berichtet.

Durch Umkristallisation von $(\text{CH}_3)_2\text{InNC}_4\text{H}_4$ [1] aus Benzol lassen sich aus dem primär anfallenden, feinkristallinen Pulver große, meist stark verwachsene, quaderförmige Kristalle erhalten, die sich selbst bei Dunkelheit und Raumtemperatur deutlich unter Metallabscheidung zersetzen. Es gelang dennoch, ein für die Strukturanalyse brauchbares Kristallbruchstück zu schneiden, unter trockenem Nujol zu separieren und unter Argonatmosphäre in eine Glaskapillare einzuschmelzen. Alle (sofort nach der Präparation begonnenen) röntgenographischen Messungen erfolgten bei etwa 173 K an einem rechnergesteuerten

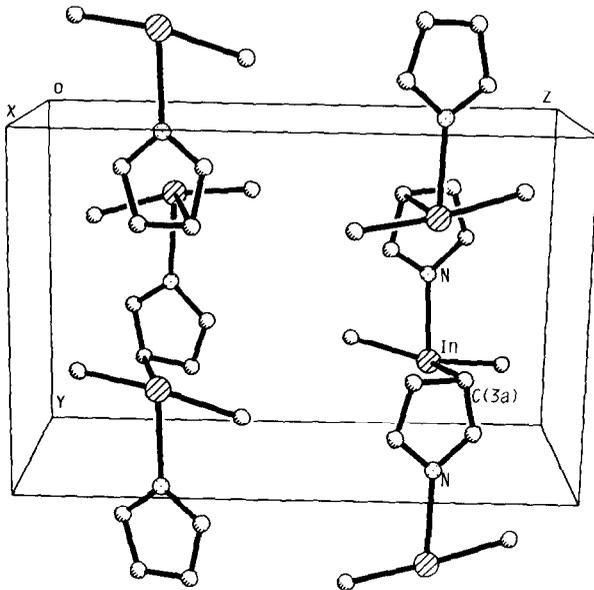


Fig. 1. Elementarzelle von $[(\text{CH}_3)_2\text{InNC}_4\text{H}_4]_n$.

Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ mit Mo- K_α -Strahlung (Graphitmonochromator). Die optimierten Winkelwerte 2θ , ω und χ von 24 ausgesuchten Reflexen ($15 < 2\theta < 30^\circ$) und deren Verfeinerung lieferten die Gitterkonstanten für die in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (No. 19) [3] kristallisierende Verbindung: a 656.6(2), b 853.7(2) und c 1313.6(3) pm, V 736.3(3) $\cdot 10^6$ pm³, ρ_{R6} 1.90 ($\rho_{\text{exp}} \sim 1.85$) g \cdot cm⁻³ für $Z = 4$. Die Zahl der gemessenen, unabhängigen Reflexe betrug 1265, diejenige der beobachteten Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) 977.

Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden mit Hilfe des Programms SHELXTL-PLUS [4], welches die Lagen sämtlicher Nicht-Wasserstoffatome lieferte. Eine abschließende Differenz-Fourier Synthese zeigte keine signifikanten Maxima. Die Lokalisierung der Wasserstoffatome gelang bisher noch nicht—was wir der geringen Kristallqualität zuschreiben.

Die Atomstrukturfaktoren sind Standardquellen [3] entnommen, die Verfeinerung der Struktur mit anisotropen Temperaturparametern (Einheitsgewichte, jeweils volle Matrix) konvergierte bei einem R -Wert von 0.061 ($R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$).

$(\text{CH}_3)_2\text{InNC}_4\text{H}_4$ bildet im Kristallverband in Richtung der y -Achse parallele Ketten aus, in denen Dimethylindiumgruppen über das N- sowie das C(3)-Atom des Pyrrolrests verbunden sind (siehe Fig. 1). Dieses Strukturprinzip ist auch bei den Cyclopentadienderivaten $(\text{CH}_3)_2\text{AlC}_5\text{H}_5$ [5], $(\text{CH}_3)_2\text{GaC}_5\text{H}_5$ [6] sowie $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ [7] gegeben und könnte eventuell auch beim (hypothetischen) Phosphorylkomplex $[\text{InPC}_4(\text{CH}_3)_4]_n$ vorliegen [8]. Der als Brücke fungierende C_5H_5 -Rest (im Falle von $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ sind zusätzlich zwei terminale C_5H_5 -Liganden vorhanden) ist innerhalb der Meßgenauigkeit planar und stets C(1)-, C(3)-koordiniert, so daß die Metallatome eine verzerrt-tetraedrische Koordination aufweisen.

Der markanteste Unterschied zwischen diesen Cyclopentadieniden und dem Pyrrolid besteht in der Orientierung der R_2M -Einheiten zum jeweiligen Ringsy-

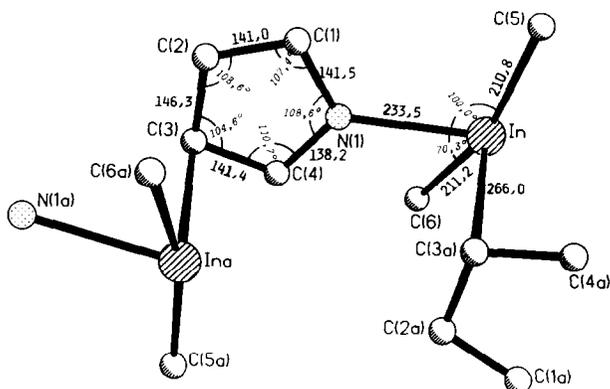


Fig. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

stem: während die M–C(1)-Bindung der erstgenannten Produkte mit der C₅-Ebene einen Winkel von etwa 100° einschließt, liegt das In-Atom von (CH₃)₂InNC₄H₄ mit den fünf Ringatomen in einer Ebene (siehe Fig. 2). Außerdem ist der Unterschied zwischen dem M–C(1)- (bzw. In–N)- und dem M–C(3a)-Abstand im Falle der Pyrrolverbindung mit mehr als 30 pm am deutlichsten.

Dieser Kontaktabstand In–C(3a) übertrifft mit 266.0 pm die Summe der Kovalenzradien beträchtlich, doch werden in In^I-Cyclopentadienderivaten In–C Abstände von 260–300 pm gefunden [9], und schließlich ist die tetramere Struktur von festem In(CH₃)₃ nur mit In···C Kontaktabständen von 308 und 355 pm zu beschreiben [10].

Vergleichbare Wechselwirkungen der Zentralatome treten auch bei den zitierten Cyclopentadieniden sowie dem Pyrrolid auf. Zusätzlich zu den genannten Bindungen werden die Atome C(2a) und C(4a) der benachbarten Molekel kontaktiert, so daß durchaus von einer Erhöhung der Koordinationszahl des Zentralatoms von vier auf sechs die Rede sein kann. Ob diese Wechselwirkungen beim Pyrrolid für den relativ großen H₃C–In–CH₃ Valenzwinkel von 160,7° verantwortlich sind, und weshalb hier die (rein empirische) Beziehung (siehe dazu Lit. 1)

Tabelle 1

Bindungs- und Kontaktabstände sowie einige Bindungswinkel

Verbindung	(CH ₃) ₂ InNC ₄ H ₄	(CH ₃) ₂ AlC ₅ H ₅	(CH ₃) ₂ GaC ₅ H ₅	In(C ₅ H ₅) ₃
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Lit.	–	[5]	[6]	[7]
<i>Abstände (pm)</i>				
M–N,C(1)	233.5	224.8	221.5	237.5
M–C(3a)	266.0	220.3	231.4	246.6
M–C(2a)	331.1	267.9	~ 300 ^a	~ 313 ^a
M–C(4a)	291.8	266.4	270.0	~ 284 ^a
<i>Winkel (Grad)</i>				
C(5)–M–C(6)	160.7	121.8	127.0	118.7
C(3a)–M–N,C(1)	82.8	97.4	96.6	92.1

^a In Lit. 6 bzw. 7 nicht angegeben.

Tabelle 2

Ortsparameter ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (pm^2)^a

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
In	2523(3)	–2502(2)	7551(< 1)	386(3)
N	2783(20)	–5227(14)	7476(10)	283(37)
C(1)	2004(22)	–6277(21)	8213(12)	294(46)
C(2)	2531(33)	–7805(15)	7902(11)	318(42)
C(3)	3575(20)	–7708(21)	6920(12)	252(46)
C(4)	3708(25)	–6086(24)	6714(13)	329(50)
C(5)	1429(24)	–2231(35)	9050(13)	493(76)
C(6)	2720(41)	–3229(20)	6017(12)	479(61)

^a U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors. In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben.

zwischen der Größe dieses Winkels und der Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ der InC_2 -Strettschwingungen versagt, ist noch ungeklärt.

In Tabelle 1 sind die zum Vergleich benutzten, adäquaten Bindungs- und Kontaktabstände sowie einige Bindungswinkel der drei Cyclopentadienide und des Pyrrolderivats zusammengefaßt. Die Nomenklatur der Atome ist stets derjenigen in Fig. 2 angepaßt, hier sind auch weitere Molekülparameter für $(\text{CH}_3)_2\text{InNC}_4\text{H}_4$ eingetragen. Tabelle 2 enthält die Orts- und Auslenkungsparameter für das Pyrrolid.

Literatur

- 1 K. Locke, J. Weidlein, F. Scholz, N. Bouanah, N. Brianese, P. Zanella und Y. Gao, *J. Organomet. Chem.*, 420 (1991) 1.
- 2 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, 88 (1975) 329; J. Stadelhofer, J. Weidlein und A. Haaland, *J. Organomet. Chem.*, 116 (1976) 373.
- 3 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. I and IV, respectively, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 4 Siemens Analytical X-Ray Instruments, *SHELXTL PLUS*, Release 3.4, Januar 1989.
- 5 B. Teclé, P.W.R. Corfield und J.P. Oliver, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 458.
- 6 K. Mertz, F. Zettler, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 159.
- 7 F.W.B. Einstein, M.M. Gilbert und D.G. Tuck, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2832.
- 8 T. Douglas, K.H. Theopold, B.S. Haggerty und A.L. Rheingold, *Polyhedron*, 9 (1990) 329.
- 9 *Gmelin Handbook*: J. Weidlein und W. Petz, *Organoindium Compounds*, Vol. I, im Druck.
- 10 A.J. Blake und S. Cradock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 2393, siehe dort weitere Literatur.