

*Journal of Organometallic Chemistry*, 429 (1992) C27–C32  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22577PC

Preliminary communication

## Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{CH}_3)_2\text{InN}_2\text{C}_3\text{H}_3$

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

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)*  
 (Eingegangen den 20. Dezember 1991)

### Abstract

$(\text{Me}_2\text{InN}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$  (Me =  $\text{CH}_3$ ) crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with the lattice constants  $a$  1727.0(2),  $b$  2169.7(3),  $c$  815.4(1) pm,  $\beta$  92.64(1)° and  $Z = 8$  (dimers). The unit cell contains two crystallographically independent molecules A and B which do not differ significantly. The  $\text{In}(\text{N}-\text{N})_2\text{In}$  skeleton of both dimeric molecules has a boat conformation; the structure has been refined to an  $R$ -value of 0.032.

Die Titelverbindung  $(\text{Me}_2\text{InN}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$  ist auf einfache Weise aus  $\text{InMe}_3$  und Pyrazol (Molverhältnis 1 : 1) in benzolischer Lösung dargestellt und durch zweimalige Vakuumdestillation gereinigt worden [1]. Da dieses Diazolid einerseits sehr gut in allen gängigen, aprotischen Lösungsmitteln löslich ist, andererseits die Schmelze (Fp. 23–26°C) in extremer Weise zur Unterkühlung neigt, sind gut ausgebildete, für eine Strukturuntersuchung geeignete Einkristalle nicht nach üblichen Verfahren zu erhalten. Mehrmonatiges Lagern einer > 50%igen Benzollösung bei 5–10°C lieferte schließlich klare, quaderförmige Kristalle, die sich auf Grund der geringen Hydrolyseempfindlichkeit problemlos in etwas gekühltem Nujol separieren und in Glaskapillaren einschmelzen ließen.

Alle röntgenographischen Messungen sind bei etwa 173 K an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer Syntex  $P2_1$  mit  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung (Graphit-monochromator) vorgenommen worden. Die optimierten Winkelwerte  $2\theta$ ,  $\omega$  und  $\chi$  von 36 ausgesuchten Reflexen ( $25 < 2\theta < 35^\circ$ ) und deren Verfeinerung lieferten die Gitterkonstanten. Die anschließende Intensitätsmessung ( $3 < 2\theta < 50^\circ$ ; 5380 unabhängige Reflexe, davon 3811 mit  $I > 3\sigma(I)$ ) mit  $\omega$ -Abtastung (Wyckoff-scan) erfolgte mit einer Abtastgeschwindigkeit, die in Abhängigkeit von der Intensität zwischen 2 und 30°/min variierte.

Dimethylindiumpyrazolid ist mit der homologen Galliumverbindung [2] isostrukturell und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c-C_{2h}^5$  (No. 14) [3] mit den Zellparametern  $a$  1727.0(2),  $b$  2169.7(3),  $c$  815.4(1) pm,  $\beta$  92.64(1)°,  $V$  3052.3(7) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>. Für  $Z = 8$  (Dimere) errechnet sich die röntgenographische

Correspondence to: Dr. J. Weidlein, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80, Deutschland.

Dichte zu  $D_{r0} = 1.845 \text{ g/cm}^3$ . Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden mit dem Programmpaket SHELXTL [4]. Die berechneten Lagen der Wasserstoffatome konnten zum Teil aus Differenz-Fourier-Synthesen bestätigt werden; ihr Beitrag wurde bei den Strukturfaktoren-Rechnungen zwar berücksichtigt, von Verfeinerungen blieben sie aber ausgeschlossen (riding model,  $U_{iso}$  bei  $800 \text{ pm}^2$  fixiert). Die Atomstrukturfaktoren entstammen Standardquellen [3], eine empirische Korrektur des Absorptionsfehlers ( $\psi$ -Abtastung) ergab verbesserte Ergebnisse ( $\mu = 2.96 \text{ mm}^{-1}$ ). Die Verfeinerungen nach der Methode der "kleinsten Fehlerquadrate" konvergierten bei voller Matrix mit 289 Parametern bei  $R$ -Werten von 0.035 ( $R_1 = \sum \|F_o| - |F_c|\| / \sum |F_o|$ ) bzw. 0.032 ( $R_2 = [\sum_w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum_w |F_o|^2]^{1/2}$  mit  $w = 1/\sigma^2(F_o) + 0.0021(F_o)^2$ ; GOF = 0.89). Es treten zwei symmetrieunabhängige  $(\text{Me}_2\text{InN}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$ -Moleküle auf. Da sich die Unterschiede aber weitgehend auf etwas differierende Bindungs- und Knickwinkel beschränken, beruhen die Diskrepanzen möglicherweise auf Packungseffekten.

Die sechsgliedrigen  $\text{In}(\text{N}-\text{N})_2$  Grundgerüste beider Moleküle (in der Einheitszelle jeweils vierfach vertreten) besitzen Wannenkonformation, ebenso wie z.B. das Gerüst des gemischten, unsymmetrischen Pyrazolids  $\text{Me}_2\text{In}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2\text{BH}_2$  [5]. Die 4 Stickstoffatome dieses Skeletts bilden die Basisfläche der Wanne aus und liegen mit nur  $\pm 5.2 \text{ pm}$  für Molekül A ( $\pm 3.3 \text{ pm}$  für Molekül B) alternierend zu einer durch diese Atome gelegten 'besten Ebene'. Die Dreiecksflächen  $\text{N}(11)-\text{In}(1)-\text{N}(12)$  und  $\text{N}(21)-\text{In}(2)-\text{N}(22)$  sind zur Basis gleichsinnig um  $31.1$  und  $33.3^\circ$  ( $24.4$  und  $32.0^\circ$ ) abgelenkt, während die beiden im Rahmen der Meßgenauigkeit planaren N-Heterocyclen eine dazu entgegengesetzte Winkelung (siehe Fig. 1) von  $31.1$  und  $28.9^\circ$  ( $25.5$  und  $22.4^\circ$ ) aufweisen. Die insgesamt vier C-In-C Valenzwinkel der beiden Moleküle A und B variieren zwischen  $129.6$  und  $132.5^\circ$  — der aus den schwingungsspektroskopischen Daten abgeleitete Wert beträgt  $131 \pm 2^\circ$  [6]

Tabelle 1a

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome

Atom	x	y	z	$U_{eq}^a$
	Molekül A/B	Molekül A/B	Molekül A/B	Molekül A/B
In(1)	4544(1)/285(1)	9351(1)/1099(1)	2624(1)/1092(1)	360(1)/372(1)
In(2)	2450(1)/2520(1)	8649(1)/1564(1)	1946(1)/1183(1)	420(2)/414(2)
C(111)	5669(4)/-692(4)	9173(4)/1210(4)	3782(9)/2608(10)	598(27)/562(26)
C(112)	4119(5)/357(5)	10160(3)/656(4)	1362(9)/-1257(9)	549(25)/582(27)
C(211)	2162(4)/2548(5)	9473(3)/1100(4)	648(9)/-1127(9)	503(23)/642(29)
C(212)	1739(6)/3383(4)	7868(5)/2056(4)	2449(12)/2627(11)	805(36)/663(30)
N(11)	3758(3)/1213(3)	9086(3)/743(2)	4550(6)/2795(6)	412(17)/341(15)
N(12)	4248(3)/769(3)	8530(2)/2032(2)	1138(6)/931(7)	391(16)/401(17)
N(21)	3012(3)/1957(3)	8893(2)/946(2)	4354(6)/2938(6)	382(16)/346(15)
N(22)	3540(3)/1521(3)	8253(2)/2195(2)	1040(6)/948(6)	388(16)/403(16)
C(1)	3924(5)/1111(4)	9105(4)/351(3)	6174(8)/4042(8)	569(26)/445(21)
C(2)	3305(5)/1786(4)	8928(4)/289(3)	7037(9)/4984(8)	619(29)/482(23)
C(3)	2742(5)/2309(4)	8793(3)/666(3)	5849(9)/4239(8)	531(25)/474(22)
C(4)	4737(5)/354(5)	8171(3)/2545(3)	357(9)/753(10)	549(25)/556(25)
C(5)	4358(5)/816(5)	7661(4)/3047(3)	-258(10)/627(9)	649(30)/576(26)
C(6)	3631(5)/1556(5)	7726(3)/2806(3)	191(9)/775(9)	546(25)/515(24)

<sup>a</sup>  $U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tabelle 1b

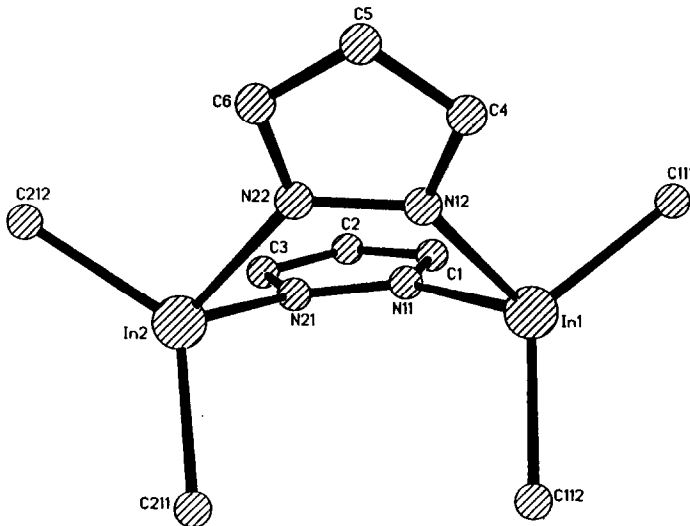
Anisotrope thermische Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome. Die Parameter  $U_{ij}$  des anisotropen Temperaturfaktors  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2 + a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$  haben die Dimension  $\text{pm}^2$

Atom	$U_{11}$ Molekül A/B	$U_{22}$ Molekül A/B	$U_{33}$ Molekül A/B	$U_{12}$ Molekül A/B	$U_{13}$ Molekül A/B	$U_{23}$ Molekül A/B
In(1)	305(2)/298(2)	403(3)/356(2)	372(2)/459(3)	-41(2)/-19(2)	-6(2)/-3(2)	3(2)/-18(2)
In(2)	330(2)/310(2)	465(3)/455(3)	463(3)/482(3)	-76(2)/-16(2)	18(2)/66(2)	11(2)/36(2)
C(111)	417(39)/384(37)	818(57)/561(46)	550(44)/750(51)	1(39)/-35(34)	-76(34)/112(35)	35(40)/-30(38)
C(112)	604(46)/759(53)	444(40)/517(43)	590(43)/464(41)	-12(36)/-163(39)	-62(37)/-39(38)	56(34)/-1(33)
C(211)	533(42)/836(60)	457(38)/585(47)	509(39)/510(43)	171(33)/279(45)	-102(33)/96(41)	-62(32)/60(37)
C(212)	751(59)/388(39)	801(63)/787(58)	874(62)/804(55)	-421(53)/-137(40)	155(50)/-89(39)	80(52)/-60(46)
N(11)	440(30)/306(25)	491(32)/332(26)	303(26)/385(27)	-40(26)/-24(21)	-1(22)/20(21)	-15(22)/44(21)
N(12)	370(28)/334(27)	412(29)/329(27)	396(28)/535(32)	9(23)/55(22)	62(22)/-27(24)	4(22)/46(23)
N(21)	407(28)/325(26)	396(28)/362(27)	351(26)/349(25)	-33(24)/9(21)	108(22)/-10(21)	9(22)/-34(21)
N(22)	435(30)/408(29)	328(27)/362(28)	407(28)/439(28)	-35(23)/-40(24)	70(23)/1(23)	-12(22)/24(23)
C(1)	648(47)/560(41)	717(50)/361(33)	334(34)/420(35)	-104(42)/-7(31)	-74(34)/83(31)	-60(34)/11(28)
C(2)	854(59)/670(47)	659(51)/369(35)	353(36)/408(35)	70(45)/97(33)	142(39)/58(33)	88(34)/62(28)
C(3)	634(46)/479(39)	429(39)/530(42)	557(42)/408(34)	114(34)/77(33)	326(38)/-32(30)	101(32)/15(31)
C(4)	521(42)/518(41)	546(45)/463(41)	593(45)/681(48)	155(37)/166(35)	177(35)/-30(36)	-67(35)/27(35)
C(5)	896(63)/855(58)	489(45)/306(34)	570(45)/561(43)	205(45)/82(38)	113(43)/-25(40)	-157(36)/64(31)
C(6)	737(52)/567(43)	395(37)/412(38)	505(40)/568(41)	-56(37)/-94(34)	14(37)/49(34)	-127(32)/45(31)

Tabelle 2

Bindungsabstände (in pm) und -winkel (Grad)

Abstände	Molekül A/B	Winkel	Molekül A/B
In(1)–N(11)	219.9(5)/221.1(5)	C(111)–In(1)–C(112)	129.6(3)/129.8(3)
In(1)–N(12)	220.1(5)/219.7(5)	C(211)–In(2)–C(212)	129.6(3)/132.5(3)
In(2)–N(21)	221.4(5)/221.9(5)	N(11)–In(1)–N(12)	92.6(2)/95.3(2)
In(2)–N(22)	222.7(5)/220.2(5)	N(21)–In(2)–N(22)	92.5(2)/93.8(2)
In(1)–C(111)	215.6(7)/215.1(7)	C(111)–In(1)–N(11)	102.3(2)/104.1(2)
In(1)–C(112)	214.7(7)/215.1(8)	C(111)–In(1)–N(12)	106.1(3)/104.0(3)
In(2)–C(211)	212.5(7)/213.9(8)	C(112)–In(1)–N(11)	110.4(3)/109.5(3)
In(2)–C(212)	214.3(10)/214.1(8)	C(112)–In(1)–N(12)	109.4(2)/108.7(3)
N(11)–N(21)	135.7(7)/135.7(7)	C(211)–In(2)–N(21)	108.9(2)/108.1(3)
N(12)–N(22)	136.2(7)/134.5(7)	C(211)–In(2)–N(22)	110.0(2)/105.4(3)
N(11)–C(1)	134.3(8)/134.3(8)	C(212)–In(2)–N(21)	104.5(3)/105.2(3)
N(12)–C(4)	133.3(9)/133.0(9)	C(212)–In(2)–N(22)	105.0(3)/105.1(3)
N(21)–C(3)	134.4(9)/134.3(8)	In(1)–N(11)–N(21)	127.6(4)/126.6(4)
N(22)–C(6)	134.9(9)/133.6(9)	In(1)–N(11)–C(1)	125.9(5)/125.4(4)
C(1)–C(2)	136.2(12)/137.3(10)	In(1)–N(12)–N(22)	125.1(4)/127.7(4)
C(2)–C(3)	137.2(11)/138.1(10)	In(1)–N(12)–C(4)	126.9(5)/125.0(5)
C(4)–C(5)	137.0(11)/135.7(11)	In(2)–N(21)–N(11)	123.6(4)/125.6(4)
C(5)–C(6)	133.2(12)/138.1(11)	In(2)–N(21)–C(3)	127.5(5)/125.9(4)
		In(2)–N(22)–N(12)	125.4(4)/126.1(4)
		In(2)–N(22)–C(6)	128.1(5)/126.0(5)
		C(1)–C(2)–C(3)	104.1(7)/104.6(6)
		C(4)–C(5)–C(6)	104.7(7)/103.5(6)
		N(11)–C(1)–C(2)	111.4(7)/110.3(6)
		N(21)–C(3)–C(2)	109.9(7)/109.5(6)
		N(12)–C(4)–C(5)	110.2(7)/111.4(7)
		N(22)–C(6)–C(5)	111.4(7)/109.9(6)

Fig. 1. Molekülstruktur von  $[\text{Me}_2\text{InN}_2\text{C}_3\text{H}_3]_2$  (Molekül A).

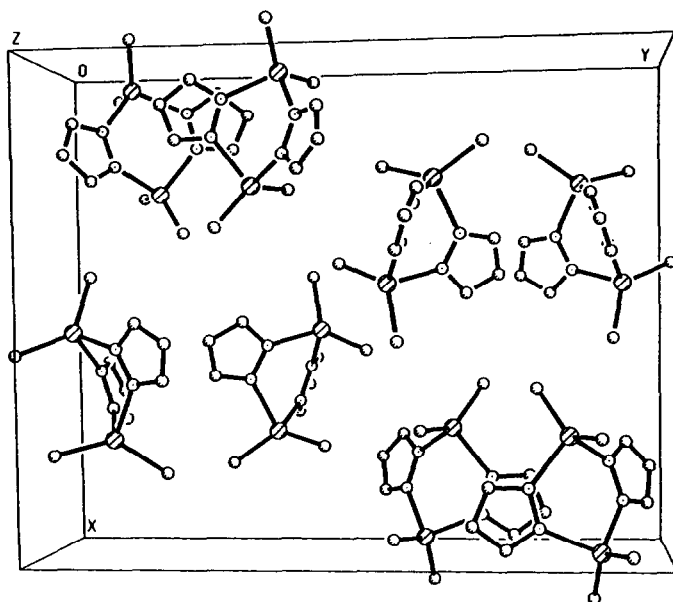


Fig. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Me}_2\text{InN}_2\text{C}_3\text{H}_3]_2$ .

— die zugehörigen C–In–C Ebenen sind geringfügig um  $4.6^\circ$  (Molekül A) bzw.  $2.6^\circ$  (Molekül B) gegeneinander verdreht.

Mit  $220.9 \text{ pm}$  (Mittelwert) sind die In–N Bindungen um knapp  $5 \text{ pm}$  kürzer, als im zuvor zitierten, gemischten  $\text{Me}_2\text{In}/\text{BH}_2$ -Pyrazolid [5], und weichen sowohl von terminalen In–N Einfachbindungen (für indiumorganische Verbindungen bisher nur in einem Fall vermessen [7]) wie auch von In  $\leftarrow$  N Adduktbindungen [8] um mehr als  $\pm 25 \text{ pm}$  ab. Sie liegen aber innerhalb des engen Bereiches von  $225 \pm 5 \text{ pm}$ , der für In–N–In Brückenbindungen (wie z.B. in zahlreichen Organoindiumamiden nachgewiesen [9]) als typisch einzustufen ist.

Weitere Einzelheiten der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt, die verwendeten Atombezeichnungen können Fig. 1 entnommen werden, während Fig. 2 die Packung der Moleküle in der Einheitszelle veranschaulicht. Für weitergehende Details der Strukturanalyse sei auf [10] verwiesen.

## Literatur

- 1 K. Locke, J. Weidlein, F. Scholz, N. Bouanah, N. Brianese, P. Zanella und Y. Gao, *J. Organomet. Chem.*, 420 (1991) 1.
- 2 A. Arduini und A. Storr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 503; D.F. Rendle, A. Storr und J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 2930.
- 3 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. I und IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 4 Siemens Analytical X-Ray Instruments, *SHELXTL*, Release 3.4, Januar 1989.
- 5 D.L. Reger, S.J. Knox, A.L. Rheingold und B.S. Haggerty, *Organometallics*, 9 (1990) 2581.
- 6 K. Locke, Dissertation, Universität Stuttgart, 1991.
- 7 B. Neumüller, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 753.

- 8 D.C. Bradley, H. Dawes, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse und B. Hussain, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 55.
- 9 K. Mertz, W. Schwarz, B. Eberwein, J. Weidlein, H. Hess und H.-D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 429 (1977) 99; K.A. Aitchison, J.D.J. Backer-Dirks, D.C. Bradley, M.M. Faktor, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse, B. Hussain und R.L. Short, *J. Organomet. Chem.*, 366 (1989) 11; B. Neumüller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 2238 und *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1559.
- 10 Alle Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56016, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.