

Journal of Organometallic Chemistry, 93 (1975) 291–296
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIALKYLINDIUMMONO- UND ALKYLINDIUMDIHALOGENIDE R_2InX UND $RInX_2$ (MIT $R = CH_3, C_2H_5$ UND $X = Cl, Br, J$)

III. DIE KRISTALLSTRUKTUR VON $(CH_3)_2InBr$ *

H.D. HAUSEN*, K. MERTZ, J. WEIDLEIN und W. SCHWARZ

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, 7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring
 55 (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. Januar 1975)

Summary

Dimethylindium bromide, $(CH_3)_2InBr$, crystallizes in the tetragonal space group $I4mm$ with lattice constants $a = b = 4.384 \text{ \AA}$, $c = 13.893 \text{ \AA}$ and two formula units in the cell.

The compound forms an ionic lattice similar to that of $(CH_3)_2TlCl$ ($I4/mmm$), with two somewhat different In—C distances. For the first time the existence of a linear dialkylindium cation in the solid state has been proved.

Zusammenfassung

Dimethylindiumbromid, $(CH_3)_2InBr$, kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4mm$ mit $a = b = 4.384 \text{ \AA}$, $c = 13.893 \text{ \AA}$ und zwei Formeleinheiten pro Zelle.

Die Verbindung kristallisiert in einem Ionengitter, ähnlich dem des $(CH_3)_2TlCl$ ($I4/mmm$), mit zwei etwas verschiedenen In—C Abständen. Damit konnte erstmals ein lineares Dialkylindiumkation im festen Zustand durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden.

Einleitung

Lineare Dialkylkationen des Typs R_2Tl^+ im festen Zustand sind in der Literatur mehrfach beschrieben [2-5]. Obwohl die Existenz linearer C—In—C-

* Teil der Dissertation K. Mertz Universität Stuttgart [1].

Bausteine in Lösungen von Dimethylindiumverbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{InX}$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) erwiesen erschien [6], wurden bis vor kurzem lineare Dialkylindiumkationen im kristallinen Zustand von Verbindungen des Typs R_2InX oder RInX_2 (mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) nicht diskutiert. Die Schwingungsspektren (IR und Raman) von bisher beschriebenen Verbindungen dieses Typs [7, 8], sowie Röntgenstrukturuntersuchungen [8, 9] zeigen eine Verknüpfung der monomeren Einheiten über Halogenbrücken und ein gewinkelt Dialkylkation mit allerdings einem gegenüber den Trialkylen deutlich aufgeweiteten C—In—C-Valenzwinkel. Erstmals postulierten Gynane und Worrall [10] aufgrund schwingungsspektroskopischer Untersuchungen ein lineares Dimethylindiumkation im festen Methylindiumdijodid $(\text{CH}_3\text{InJ}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{In}^+\text{InJ}_4^-)$. Nur in diesem Falle ist für die beiden InC_2 -Valenzschwingungen [ν_{sym} und ν_{asym} (InC_2)] strenges Alternativverhalten zu erwarten. In den Schwingungsspektren aller übrigen Halogenide dieser Reihe [8, 11] treten sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum beide InC_2 -Schwingungen auf. In Einklang mit diesen Untersuchungen stehen auch die Ergebnisse der NQR-Messungen an festem $(\text{CH}_3)_2\text{InJ}_2$ [12, 13]. Auch NQR-Messungen an $(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$ stimmen mit den schwingungsspektroskopischen Aussagen überein und deuten auf eine dem Indiumtrichlorid verwandte Struktur hin [8, 12, 14]. Diese Vorhersagen konnten wir durch eine Röntgenstrukturanalyse beweisen [8, 9].

Widersprüchlich sind die Ergebnisse beim Dimethylindiumbromid: Während die Schwingungsspektren für eine Struktur mit gewinkelten InC_2 -Molekülbausteinen (geschätzter C—In—C Valenzwinkel $\approx 170^\circ$ sprechen [7, 8, 18] und eine dem $(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$ verwandte Struktur erwarten lassen, wird nach neuesten NQR-Messungen [12] eine dem $(\text{CH}_3)_2\text{TlBr}$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{TlCl}$ vergleichbare Struktur mit linearen InC_2 -Bausteinen vorgeschlagen. Zur Klärung erschien uns eine Röntgenstrukturanalyse sinnvoll.

Kristallstruktur von Dimethylindiumbromid

Kristalldaten

Formel $(\text{CH}_3)_2\text{InBr}$; Formelmasse 224.8; Elementarzelle tetragonal, $a = b = 4.384 \text{ \AA}$ (± 0.001), $c = 13.893 \text{ \AA}$ (± 0.003); Volumen 267 \AA^3 ; Dichte (gem.) 2.79 g cm^{-3} , Dichte (rönt.) 2.795 g cm^{-3} ; Absorptionskoeff. für Mo- K_α 127 cm^{-1} .

Dimethylindiumbromid kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4mm$ mit zwei Formeleinheiten pro Zelle.

Strukturanalyse

Die Laue-Gruppe ist $4/mmm$ [$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$]. Es sind nur Reflexe hkl registrierbar für $h + k + l = 2n$. Da darüberhinaus keine systematischen Auslöschungen vorhanden sind, stehen die Raumgruppen $I422$, $I4mm$, $I\bar{4}2m = I\bar{4}m2$ und $I4/mmm$ zur Diskussion. Ein statistischer Test (Nz-Test) lässt eine azentrische Struktur zumindest als die Wahrscheinlichste erscheinen. Unter alleiniger Berücksichtigung der einzigen zweizähligen Lage der Raumgruppe $I4mm$ (C_{4v}^9) $00z$ und $1/2, 1/2, 1/2 + z$ ($2a$) [15] konnten die Maxima einer dreidimensionalen Patterson-Synthese für alle Atome (ausser Wasserstoff) erklärt werden. Obwohl die Abweichungen der Atomlagen von der zentrosymmetrischen Raumgruppe $I4/mmm$ nur gering sind, zeigt auch der Hamilton-Test [16], dass

der Übergang zu der Raumgruppe $I4mm$ (mit der grösseren Zahl der Freiheitsgrade) berechtigt ist.

Anschliessende Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen bestätigen diese Erwartung.

Für die weiteren Rechnungen wurden die F -Werte mit einem Gewicht versehen, das nach Hughes [17] mit $\sqrt{w} = 4F_{\min}/F_{\text{obs}}$ für $F_{\text{obs}} > 4 F_{\min}$, und $\sqrt{w} = F_{\text{obs}}/4F_{\min}$ für $F_{\text{obs}} < 4F_{\min}$ angesetzt wurde.

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führte in vier Zyklen mit isotropen Temperaturfaktoren zu einem R -Wert von 0.068*.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

In Tabelle 1 sind die Orts- und Temperaturparameter aufgeführt. Zur Veranschaulichung dient Fig. 1.

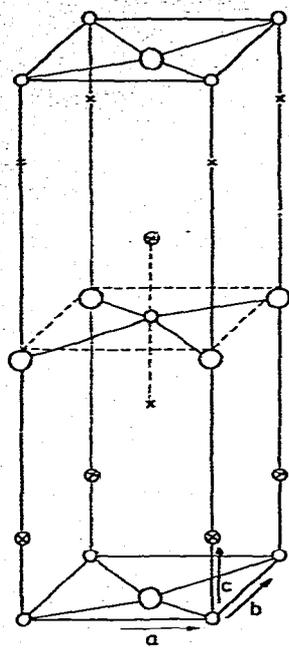
Indium ist verzerrt tetragonal-bipyramidal von zwei Kohlenstoffatomen, mit zwei deutlich verschiedenen In—C-Abständen [In—C(1) 2.116 Å (± 6), In—C(2) 2.226 Å (± 7)] und von vier Bromatomen im Abstand von 3.105 Å (± 0) umgeben. In runden Klammern ist die Standardabweichung in der letzten Dezimale angegeben. Damit gelang erstmals der Nachweis eines linearen Dialkyllindiums durch Röntgenstrukturanalyse. Wie im Falle des $(\text{CH}_3)_2\text{TlCl}$ [3] entspricht die Besetzung der Gitterplätze dieses Ionengitters durch Kationen und Anionen derjenigen einer tetragonal verzerrten NaCl-Struktur. Während die Anordnung der Tl- und C-Atome des $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$ im $(\text{CH}_3)_2\text{TlCl}$ analog der Anordnung der entsprechenden Atome im CaC_2 -Gitter ist, finden wir hier durch die verschiedenen In—C-Abstände ein "gestörtes" CaC_2 -Bauprinzip vor. Diese überraschende Differenz in den In—C-Abständen der $(\text{CH}_3)_2\text{In}$ -Gruppe erklärt zwanglos die Diskrepanz zwischen den schwingungs- [7, 8, 18] und den NQR-spektroskopischen [12] Messungen: ein linearer, aber unsymmetrischer $\text{In}(\text{CH}_3)_2$ -Baustein darf wegen des fehlenden Inversionszentrums kein Alternativverhalten für die beiden Indium—Kohlenstoff-Valenzschwingungen aufweisen; die ungewöhnlichen Verhältnisse täuschen deshalb einen von 180° verschiedenen C—In—C-Winkel vor. Das Dimethylindiumbromid fällt damit aus der Reihe aller mit Hilfe von Schwingungsspektren, Kristallstrukturanalysen oder Elektronenbeugungsmessungen charakterisierten Organoindiumderivate heraus, denn bislang waren für die verschiedenen Verbindungen stets nur (innerhalb der Messgenauigkeit) identische

TABELLE 1

ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER (IN KLAMMERN STEHT DIE STANDARDABWEICHUNG DES ORTSPARAMETERS IN EINHEITEN DER LETZTEN DEZIMALE)

Atom	x/a	y/b	z/c	B
In	0	0	0	3.34
Br	0	0	0.4876(5)	3.29
C(1)	0	0	0.1523(65)	4.71
C(2)	0	0	0.8408(69)	6.24

* Die Tabelle der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren kann vom Autor angefordert werden.



○ In
 ⊙ C
 × C2
 ○ Br

Fig. 1. Kristallgitter von $(\text{CH}_3)_2\text{InBr}$.

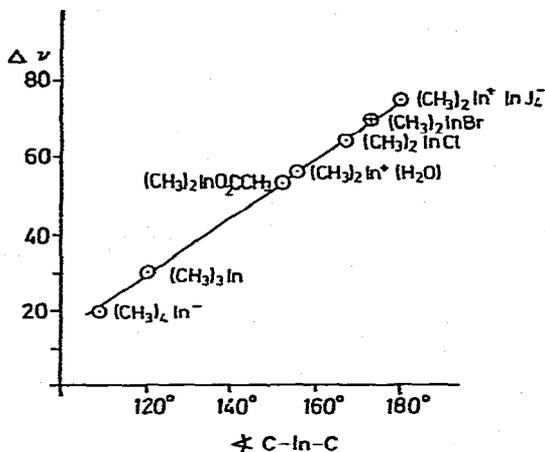


Fig. 2. Zusammenhang zwischen der Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ und dem C—In—C-Valenzwinkel.

In—C-Abstände nachzuweisen. Erstaunlicherweise ergibt sich hierbei eine lineare Abhängigkeit der Frequenzdifferenzen $\nu_{\text{asym}} - \nu_{\text{sym}}(\text{InC}_2)$ ($=\Delta\nu$ in cm^{-1}) und der Größe des zugehörigen Valenzwinkels. In Fig. 2 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt, die zugehörigen Messpunkte können Tabelle 2 ent-

TABELLE 2

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN FREQUENZDIFFERENZ $\Delta\nu$ UND DEM C—In—C-VALENZWINKEL FÜR VERSCHIEDENE In-DERIVATE

Verbindung	$\nu_{\text{asym}}(\text{InC}_2)$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{sym}}(\text{InC}_2)$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$\angle\text{C—In—C}$ ($^\circ$)	Literatur für:	
					IR, RE	Strukturen
$(\text{CH}_3)_2\text{In}^+\text{InJ}_4^-$	557 (nur IR)	482 (nur RE)	75	180	10, 11, 18	—
$(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$	562	499	63	167, 3	6-8, 18	8
$(\text{CH}_3)_2\text{In}^+(\text{H}_2\text{O})$	560	503	57	~155 ^a	19, 20	—
$(\text{CH}_3)_2\text{InOOCCH}_3$	553	499	54	152	20	21
$(\text{CH}_3)_3\text{In}$ (Lös.)	497	467 (nur RE)	30	120	23	24
$(\text{CH}_3)_4\text{In}^-(\text{K}^+)$	≈465	445 (nur RE)	≈20	109	22, 25	26

^a Aus einfachen Kraftkonstantenberechnungen nach der Fadini-Methode [22].

nommen werden. Dieses einfache Diagramm gestattet an Hand des schwingungsspektroskopischen Datenmaterials Vorhersagen von C—In—C-Valenzwinkeln.

Beispielsweise wäre die Frequenzdifferenz von $\Delta\nu = 70 \text{ cm}^{-1}$ beim $(\text{CH}_3)_2\text{InBr}$ [1, 6-8, 18] mit einem C—In—C-Winkel von etwa 172° zu vereinbaren, wie schon angeführt, wird dieser Winkel aber nur vorgetäuscht. Das mit dem Diäthylindiumthioacetat [27] isotype Methylhomologe weist eine Frequenzdifferenz von 48 Wellenzahlen auf, was einem Metall—Kohlenstoff-Valenzwinkel von etwa 145° entspricht; beim trimeren Dimethylindium-methoxid [28] bzw. beim dimeren Methylmercaptid [29] sind auf Grund der Frequenzdifferenzen Winkel von etwa 130 bzw. 137° zu erwarten. Zur Überprüfung dieser Vorhersagen sollen von einigen der genannten Produkte Röntgenstruktur- und evtl. auch Elektronenbeugungsuntersuchungen vorgenommen werden.

Experimentelles

Die Darstellung der Verbindung erfolgte durch Konproportionierung von $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ und InBr_3 in ätherischer Lösung [8]. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation des $(\text{CH}_3)_2\text{InBr}$ aus einem Gemisch von reinem Cyclohexan und Brombenzol (Verhältnis 2/1) gewonnen werden. Drehkristall-, Bürger- und mit KCl geeichte Weissenberg-Aufnahmen ergaben vorläufige Gitterparameter, die endgültige Bestimmung erfolgte durch Vermessung der Guinier-Aufnahmen des Kristallpulvers und der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Der zur quantitativen Vermessung benützte Kristall hatte die Abmessungen $0.0414 \times 0.032 \times 0.0086 \text{ cm}$. Die Registrierung der Reflexe erfolgte photographisch nach dem Mehrfach-Film-Verfahren mit integrierenden Weissenberg-Aufnahmen der Schichten $h0l$ - $h5l$.

Bürger-Präzessionsaufnahmen der Schichten $0kl$ und $hk0$ lieferten integrierte Reflexe zur Skalierung aller Intensitäten. Die Schwärzungen wurden mit einem Mikrophotometer gemessen und mittels einer Eichskala in Intensitäten umgerechnet. Ferner wurden mittlere Filmkorrelationsfaktoren berechnet mit denen die auf hintereinander liegenden Filmen gemessenen Werte zusammengefasst und gemittelt werden konnten. Ausser der Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde noch eine Absorptionskorrektur angebracht, welche die spezielle Form der Kristalle berücksichtigte. Für diese und folgende Rechnungen wurde unser Algol-Programmsystem [30] beim Recheninstitut der Universität Stuttgart benützt. Bei Strukturfaktorrechnungen wurden für die Atomformfaktoren die Werte von Hanson u.a. [31] verwendet.

Dank

Wir danken den Herren Professoren Dr. E. Allenstein und Dr. E. Fluck sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 K. Mertz, Teil der Dissertation Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- 2 H.M. Powell und D.M. Crowfoot, Z. Kristallogr., 87 (1934) 370.

- 3 H.D. Hausen, E. Veigel und H.J. Guder, *Z. Naturforsch. B*, 29 (1974) 257.
- 4 I.R. Beattie und D.A. Cocking, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3860.
- 5 G.B. Deacon und J.W.S. Green, *Spectrochim. Acta, Part A*, (1968) 885.
- 6 C.W. Hobbs und R.S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1998.
- 7 H.C. Clark und A.L. Pickard, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 427.
- 8 H.D. Hausen, K. Mertz, E. Veigel und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 410 (1974) 156; dort weitere Lit.
- 9 K. Mertz, W. Schwarz, F. Zettler und H.D. Hausen, *Z. Naturforsch.* (im Druck).
- 10 M.J.S. Gynane und I.J. Worrall, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8 (1972) 547.
- 11 M.J.S. Gynane und I.J. Worrall, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) 329.
- 12 D.B. Patterson und A. Carnevale, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1479.
- 13 W.H. Welsh und T.B. Brill, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) 23.
- 14 D.H. Templeton und G.F. Carter, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 940.
- 15 *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1952.
- 16 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 502.
- 17 E.W. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1737.
- 18 H.J. Guder, Teil der Dissertation Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- 19 H. Olapinski, J. Weidlein und H.D. Hausen, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 193; H. Olapinski und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 87.
- 20 H.D. Hausen und H.U. Schwering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 398 (1973) 119; H.U. Schwering, Dissertation, Universität Stuttgart, 1973.
- 21 F.W.B. Einstein, M.M. Gilbert und D.G. Tuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 248.
- 22 G. Tatzel, Teil der Dissertation Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- 23 G.E. Coates und A.J. Downs, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3353; J.R. Hall, L.A. Woodward und E.A.V. Ebsworth, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1249.
- 24 E.L. Amma und R.E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4141; B. Beagley, D.G. Schmidling und L.A. Steer, *J. Mol. Struct.*, 21 (1974) 437; s. dort weitere Lit.
- 25 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 181.
- 26 K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 17.
- 27 H.D. Hausen und H.J. Guder, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 243; H.J. Guder, Diplomarbeit Universität Stuttgart, 1972.
- 28 G. Mann, H. Olapinski, R. Ott und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 410 (1974) 195.
- 29 G. Mann, Dissertation Universität Stuttgart, 1974.
- 30 K. Krogmann, H.D. Hausen, H. Hess, R. Mattes und H. Thurn, Algol-Programmsystem für Kristallstrukturbestimmungen, eingerichtet für Telefunken TR4 (1966), unveröffentlicht.
- 31 H.P. Hanson, F. Herman, J.D. Lea und S. Skillman, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 1040.