

Preliminary communication

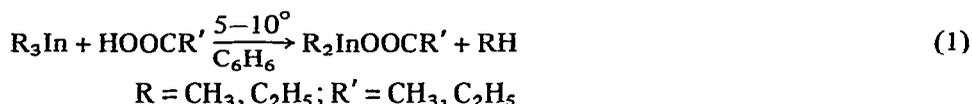
Zur Darstellung und Struktur von Diäthylindium-Acetat

HANS-DIETER HAUSEN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (BRD)

(Eingegangen den 27. April 1972)

Durch Umsetzung von Indiumtrialkylen mit einfachen Carbonsäuren in benzolischer Lösung erhält man nach Gleichung (1) Dimethylindiumacetat¹ oder Diäthylindiumpropionat² in guten Ausbeuten und hoher Reinheit. Nach diesem Verfahren wurde



Diäthylindium-Acetat hergestellt und in Fortsetzung zu früheren kristallographischen Arbeiten an $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InOSCCH}_3^3$ untersucht.

Der Schmelzpunkt von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InOOCCH}_3$ liegt zwischen $172-174^\circ$, wobei aber Zersetzungserscheinungen zu beobachten sind.

Dieses Carbonsäurederivat kann entweder durch Sublimation bei $105-110^\circ$ und 10^{-4} mm Hg oder durch Umkristallisation aus Benzol gereinigt werden. Das für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristallmaterial wurde durch Sublimation im geschlossenen Rohr bei Normaldruck und $135-140^\circ$ erhalten. Kryoskopische oder osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen waren aufgrund der relativ geringen Löslichkeit nicht möglich. Mit Hilfe der Schwingungsspektren (IR und Raman) lässt sich zweifelsfrei nachweisen, dass die Acetatgruppierung als zweizähliger Ligand fungiert.

Zwar liegt die Vermutung nahe, dass hier, wie bei den vergleichbaren dimeren Aluminium- und Galliumhomologen achtgliedrige Ringe vorhanden sind, doch ist die Annahme allein an Hand der Festkörperspektren (Lösungs- und Schmelzaufnahmen konnten nicht registriert werden) nicht eindeutig nachzuweisen.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten IR- und Raman-Daten des festen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InOOCCH}_3$ zusammengestellt. Aufspaltungen der charakteristischen CO_2 -Valenzbewegungen in Gleich- und Gegentaktschwingungen und Alternativverhalten sind nicht zu erkennen.

TABELLE 1
DIE WICHTIGSTEN IR- UND RAMAN-DATEN

IR(Int.)	RE(Int.)	Zuordnung
1525sst, br	1520ss, br	$\nu_{as}(\text{CO}_2)$
1465sst	1465}st	$\nu_s(\text{CO}_2)$
	1462}st	
1176m	1179st	$\omega_s(\text{CH}_2-\text{In})$
644sst	640sss, br	$\rho(\text{CH}_2-\text{In}) + \delta(\text{CO}_2)$
515st	518s	$\nu_{as}(\text{InC}_2)$
466st-m	469sst	$\nu_s(\text{InC}_2)$

Die röntgenographische Untersuchung zeigt eine orthorhombische Elementarzelle mit $a = 8.396 \text{ \AA}$, $b = 15.125 \text{ \AA}$, $c = 7.413 \text{ \AA}$. Aus dem Zellvolumen (941.5 \AA^3), dem Formelgewicht (232) und der gemessenen Dichte (1.61 g/cm^3) folgt die Zahl der Formeleinheiten pro Zelle $Z = 3.94 \approx 4$ (röntg. Dichte = 1.64 g/cm^3).

Systematische Auslöschungen lassen die beiden Raumgruppen $Pna2_1$ und $Pnam$ (= $Pnma$) zu. Ein Nz-Test spricht eindeutig für die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pnam$.

365 Reflexe wurden bei Raumtemperatur mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung photographisch registriert und ihre Intensität photometrisch bestimmt. Ausser Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde eine Absorptionskorrektur angebracht, die den deutlich rechteckigen Querschnitt der Kristalle berücksichtigte.

Die Koordinaten der Indiumatome konnten einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen werden. Da Indium das am stärksten streuende Element dieser Verbindung ist, sollte die Phase wenigstens für die stärksten beobachteten Reflexe durch

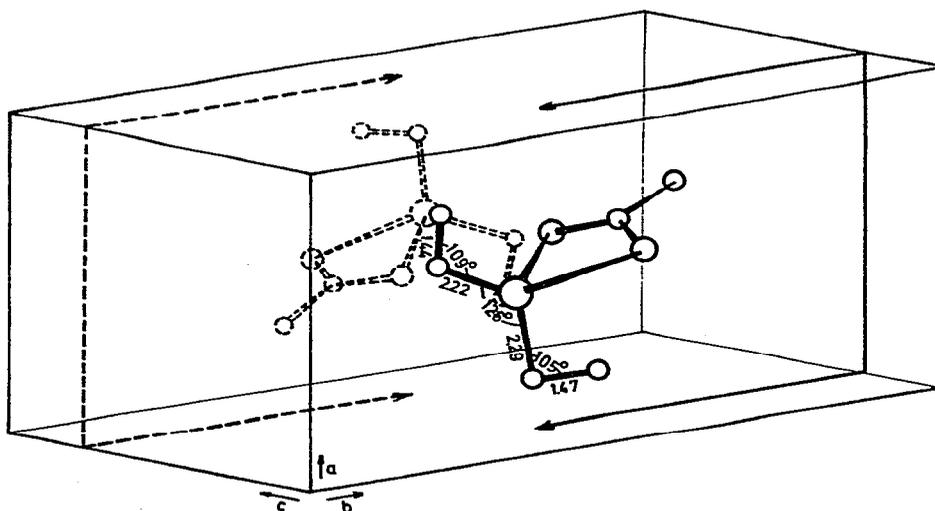


Fig. 1. Packung zweier zueinander zentrosymmetrischer Moleküle in der Zelle.

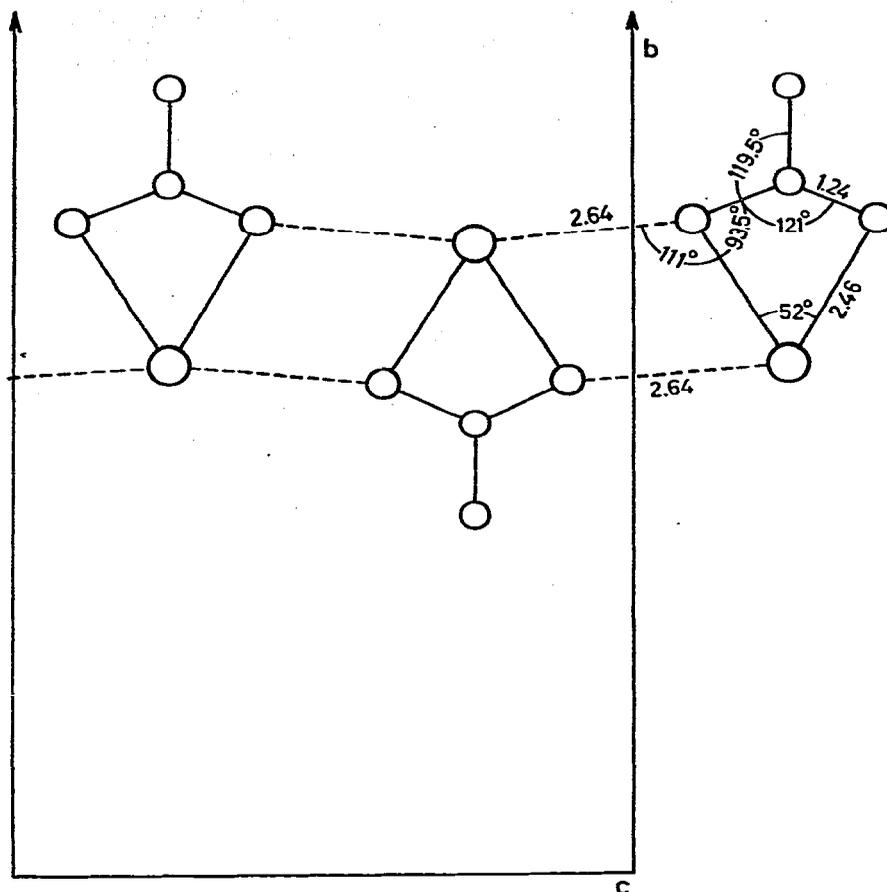


Fig. 2. Projektion zueinander zentrosymmetrischer Moleküle auf 100 (Äthylkohlenstoffe sind weglassen).

die Indiumatome bestimmt sein. Eine erste dreidimensionale Fourier-Synthese unter Berücksichtigung der durch diese Lage erhaltenen Vorzeichen ergab gut ausgeprägte Maxima für die beiden am Indium koordinierten Sauerstoffatome, weniger eindeutige für die übrigen Atome. Durch Einführung der Sauerstoffatome, wiederholte Fourier- und Differenzfouriersynthesen konnten schliesslich die Parameter aller leichten Atome erhalten und verfeinert werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit isotropen Temperaturfaktoren liefert vorläufige Atomparameter bei einem R -Wert von 8.4%. Die Beiträge der Wasserstoffe sind nicht berücksichtigt. Die aus den Abbildungen zu entnehmenden Abstände und Winkel entsprechen dem augenblicklichen Stand der Verfeinerung.

Indium bildet mit der Acetatgruppe einen ebenen Vierring. In der Elementarzelle finden sich vier solcher Ringe. Indium, die Kohlenstoffe der Äthylgruppe, sowie die

Acetat Kohlenstoffe je zweier solcher Ringe liegen in vierzähligen Lagen auf den zu 001 parallelen Ebenen in $z = 1/4$ bzw. $3/4$ (Spiegelebenen der Zelle). Die Sauerstoffatome sind spiegelsymmetrisch zu diesen Ebenen in achtzähliger Lage angeordnet.

Der Indium–Indium Abstand zweier zueinander zentrosymmetrischer Moleküle ist wesentlich kürzer (4.2 Å) als der zu den beiden anderen Indiumatomen (7.24 Å bzw. 8.99 Å). Darüberhinaus ist der intramolekulare Indium–Sauerstoff Abstand mit 2.46 Å nur wenig kürzer als der Abstand dieses Indiums zu einem Sauerstoff des dazu zentrosymmetrischen Moleküls (2.64 Å). Figur 1 zeigt schematisch die Packung zweier solcher zueinander zentrosymmetrischer Moleküle in der Zelle. Figur 2 zeigt die Projektion dieser Moleküle auf 100 (die Äthylkohlenstoffe sind hier weggelassen).

Ebenso wie beim Diäthylindium-thioacetat sind die Sauerstoffe in der Lage, zusätzlich Koordinationen zum Indium des benachbarten Moleküls auszubilden. Dadurch wird für Indium die Koordinationszahl 6 erreicht. Die einzelnen Koordinationspolyeder sind durch gemeinsame Sauerstoffe verknüpft.

Damit ist der aufgrund der Schwingungsspektren gefundene Resonanzausgleich zwischen den Sauerstoffatomen der Acetatogruppe bestätigt. Die gefundene Verknüpfung der planaren Vierringe lässt sich jedoch mit ihrer Hilfe nicht ohne weiteres nachweisen.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. Fluck danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Herrn Doz. Dr. J. Weidlein danke ich für anregende Diskussionsbeiträge. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Überlassung wertvoller Sachmittel zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 H.C. Clark und A.L. Pickard, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 427.
- 2 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 378 (1970) 245.
- 3 H.-D. Hausen, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1972) 82.

J. Organometal. Chem., 39 (1972)