

DARSTELLUNG DER ALKALITETRAPHENYLINDATE UND KRISTALL- STRUKTUR DES $\text{Na}[\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

KLAUS HOFFMANN und ERWIN WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6, 2 Hamburg 13 (Deutschland)
(Eingegangen den 10. August 1972)

SUMMARY

The preparation of alkali tetraphenylindates, $\text{M}[\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), is reported. The crystal structure of NaInPh_4 has been determined from single crystal data. NaInPh_4 crystallizes in the tetragonal space group $P4_2/c$ with two formula units per unit cell. Lattice parameters: $a = 11.964(6)$, $c = 6.886(3)$ Å. The compound consists of tetrahedral InPh_4 -anions and alkali cations ($\text{In}-\text{C}$ -distance 2.230(3) Å). LiInPh_4 is isostructural with NaInPh_4 with the lattice parameters $a = 12.196(6)$ and $c = 6.491(5)$ Å.

ZUSAMMENFASSUNG

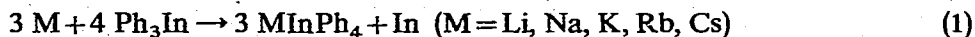
Es wird die Darstellung der Alkalitetraphenylindate, $\text{M}[\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), mitgeteilt. Die Struktur des NaInPh_4 wurde röntgenographisch aus Einkristalldaten bestimmt. NaInPh_4 kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Gitterkonstanten: $a = 11.964(6)$, $c = 6.886(3)$ Å. Die Verbindung ist aus tetraedrischen InPh_4 -Anionen und Alkalikationen aufgebaut ($\text{In}-\text{C}$ -Abstand 2.230(3) Å). Isotyp zum NaInPh_4 ist LiInPh_4 mit den Gitterkonstanten $a = 12.196(6)$ und $c = 6.491(5)$ Å.

EINLEITUNG

At-Komplexe mit Phenylliganden und einem Zentralatom aus der III. Hauptgruppe, $\text{M}^I[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, sind beim Bor¹ und Aluminium² bereits seit längerer Zeit bekannt. Strukturuntersuchungen an derartigen Verbindungen wurden bisher nicht durchgeführt. Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten an Tetramethylindaten^{3,4} wurden die Alkalitetraphenylindate M^IInPh_4 dargestellt und von diesen die Natriumverbindung röntgenographisch untersucht.

DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Die Alkalitetraphenylindate wurden in Anlehnung an Zakharkin und Gavrilenko⁵ durch Reaktion der in Diäthyläther suspendierten Alkalimetalle mit Triphenylindium entsprechend Gl. 1 erhalten. Alle Verbindungen sind farblose, luft-



empfindliche Kristallpulver. Sie werden von Wasser ziemlich rasch hydrolysiert.

IR-SPEKTREN

Die IR-Spektren wurden in Nujol mit einem Perkin-Elmer Infrarot-Gitterspektrometer 225 ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$) vermessen. In Tabelle 1 sind die In-C-Valenzschwingungsfrequenzen aufgeführt. Die Tabelle zeigt, dass bei den Tetraphenylindaten zwei deutlich getrennte Banden beobachtet werden. Ihre Lage ist ähnlich wie bei den Tetramethylindaten³ praktisch konstant. Offensichtlich hat das Alkalimetall keinen Einfluss auf die Polarität der In-C-Bindung im Tetraphenylindatanion, so dass wahrscheinlich alle Verbindungen ionisch, entsprechend $M^+ [InPh_4]^-$ aufgebaut sein dürften.

TABELLE 1

In-C-VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN DER TETRAPHENYLINDATE (cm^{-1})

Li	Na	K	Rb	Cs
448	450	453	454	455
436	439	439	439	439
		434(sh)	434(sh)	

RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DES $LiInPh_4$ UND $NaInPh_4$

Durch langsames Kristallisieren aus Diäthyläther in einem abgeschmolzenen Doppelschlenkrohr wurden vom $LiInPh_4$ dünne, nadelförmige und vom $NaInPh_4$ annähernd würfelförmige Einkristalle erhalten, die in Kapillaren aus Lindemannglas präpariert wurden. Äqui-Inklinations-Weissenberg-Aufnahmen ergaben vorläufige Gitterkonstanten und zeigten, dass beide Verbindungen im tetragonalen Kristallsystem kristallisieren. Die Auslöschungsgesetze (hhl) mit $l=2n$ und ($0k0$) mit $k=2n$ führten eindeutig zu der Raumgruppe $P4_2/c$. Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten wurden zwölf Reflexe auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Firma Hilger und Watts unter Verwendung Zr-gefilterter Mo-Strahlung genau vermessen und als Basis für eine Verfeinerung der Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet. In Tab. 2 sind die gefundenen

TABELLE 2

ZELLPARAMETER DES $LiInPh_4$ UND $NaInPh_4$

	$LiInPh_4$	$NaInPh_4$
a (Å)	12.196(6)	11.964(6)
c (Å)	6.491(5)	6.886(3)
V (Å ³)	965.43	985.64
d (g·cm ⁻³)	1.480	1.503

Zellparameter zusammengestellt. Die röntgenographische Dichte ergibt sich unter der Annahme von zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Strukturbestimmung wurde am NaInPh_4 durchgeführt, dessen Kristalle wesentlich besser ausgebildet waren als die des LiInPh_4 . Zur Sammlung der Intensitätsdaten wurde ein Kristall mit einem Radius von 0.2 mm ($\mu_{\text{Mo-Str.}} = 12.1 \text{ cm}^{-1}$, $\mu r = 0.24$) herangezogen. Es wurden die Intensitäten von 676 unabhängigen Reflexen bis $\theta = 30^\circ$ nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik mit Mo- K_α -Strahlung gemessen. Der Untergrund wurde dabei zu beiden Seiten des Reflexes jeweils 40 s und der Reflex in 80 Schritten zu 0.01° jeweils 1 s gemessen. 172 Reflexe, deren Intensität $I < B + 3.5 \sigma_B$ war (σ_B = Standardabweichung des Untergrundes B), wurden als nicht gefunden registriert. Bei der Umwandlung der Intensitäten in Strukturfaktoren wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen des kleinen μr verzichtet werden.

STRUKTURBESTIMMUNG

Die Metallatome besetzen spezielle Lagen: In auf 2(a): 0 0 0, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; Na auf 2(b): 0 0 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 0. Zur Bestimmung der Kohlenstofflagen wurde mit den Reflexen $hk0$ eine Fourier-Projektion parallel (001) gerechnet. Die Fourier-Rechnungen wurden mit Hilfe eines gemeinsam mit J. Kopf geschriebenen ALGOL-Programms, die Verfeinerungsrechnungen mit dem ORFLS-Programm von Busing und Levy durchgeführt. Für das Programm zur Berechnung einer besten Ebene danken wir Herrn Dr. G. Huttner, Technische Universität München.

Alle Rechnungen wurden auf dem Telefunken-Rechner TR440 des Rechenzentrums der Universität Hamburg durchgeführt. Aus ihr ergaben sich ungefähre x - und y -Koordinaten. Die z -Koordinaten wurden dann unter der Annahme eines hexagonalen Phenylrings, einer tetraedrischen Koordination am Indiumatom und eines In-C-Abstandes von 2.20 Å berechnet.

Ausgehend von dieser Struktur konvergierte der Zuverlässigkeitsindex ($R = 100 \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$) nach mehreren Zyklen von 26% auf 9.4% und nach Übergang zu anisotropen Temperaturfaktoren weiter bis auf 5.7%. In der Verfeinerung sind alle Reflexe enthalten. In Tabelle 3 sind die erhaltenen endgültigen Atomparameter und isotropen Temperaturfaktoren, in Tabelle 4 die anisotropen Temperaturfaktoren zusammengestellt.

TABELLE 3

ATOMPARAMETER UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DES NaInPh_4

Atom	x	y	z	B
In	0.0	0.0	0.0	3.22(2)
Na	0.0	0.0	0.5	4.30(17)
C(1)	0.1489(6)	0.0257(6)	0.1874(10)	3.57(22)
C(2)	0.1616(8)	0.1191(7)	0.3072(13)	4.37(26)
C(3)	0.2532(8)	0.1288(8)	0.4322(12)	4.63(27)
C(4)	0.3371(8)	0.0471(8)	0.4329(13)	5.17(31)
C(5)	0.3265(8)	0.9547(8)	0.3128(14)	5.19(31)
C(6)	0.2324(7)	0.9431(8)	0.1922(12)	4.06(24)

TABELLE 4

ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DES NaInPh₄^a

$U_{ij} \cdot 10^3$	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
In	48(1)	48(1)	34(1)	0	0	0
Na	71(4)	71(4)	35(2)	0	0	0
C(1)	48(4)	54(6)	44(3)	2(4)	7(4)	2(4)
C(2)	74(6)	48(5)	53(5)	-7(4)	-1(5)	-2(5)
C(3)	71(6)	62(6)	52(5)	-22(4)	-7(5)	-2(5)
C(4)	57(6)	83(7)	63(5)	-11(4)	-1(5)	10(5)
C(5)	54(6)	87(7)	68(6)	-2(4)	-5(5)	3(5)
C(6)	55(5)	67(6)	43(4)	9(4)	-1(4)	-2(5)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

BESCHREIBUNG DER STRUKTUR

Natriumtetraphenylindat kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle; isotyp ist das Lithiumtetraphenylindat. In Figur 1 ist eine Projektion der Elementarzelle auf die xy -Ebene wiedergegeben, in Tabelle 5 sind die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel zusammengestellt.

TABELLE 5

BINDUNGSABSTÄNDE UND VALENZWINKEL IM NaInPh₄

In-C(1)	2.230(3) Å	C(1)-In-C(7)	110.2(3)°
C(1)-C(2)	1.406(3)	C(1)-In-C(8)	108.1(3)°
C(2)-C(3)	1.390(4)	In-C(1)-C(2)	122.4(5)°
C(3)-C(4)	1.392(4)	C(6)-C(1)-C(2)	118.2(6)°
C(4)-C(5)	1.385(5)	C(1)-C(2)-C(3)	120.5(6)°
C(5)-C(6)	1.405(4)	C(2)-C(3)-C(4)	120.6(6)°
C(6)-C(1)	1.396(3)	C(3)-C(4)-C(5)	119.7(6)°
Na-C(1)	2.795(3)	C(4)-C(5)-C(6)	119.7(6)°
Na-C(2)	2.746(3)	C(5)-C(6)-C(1)	121.1(6)°
		C(6)-C(1)-In	119.5(4)°

Jedes In-Atom ist tetraedrisch von vier Phenylringen umgeben. Der In-C(1)-Abstand beträgt 2.230 Å und ist damit genau so gross wie beim NaInMe₄³. Die Valenzwinkel weichen mit 110.2° bzw. 108.1° nur wenig vom idealen Tetraederwinkel ab.

Die beste Ebene durch die Atome des Phenylrings mit den in Tab. 3 angegebenen Koordinaten lautet:

$$-0.4915x' - 0.4826y' + 0.7249z' - 0.08826 = 0$$

(x' parallel zu a_y in der ab -Ebene und z' parallel zu c^*), die Abweichungen der Atome

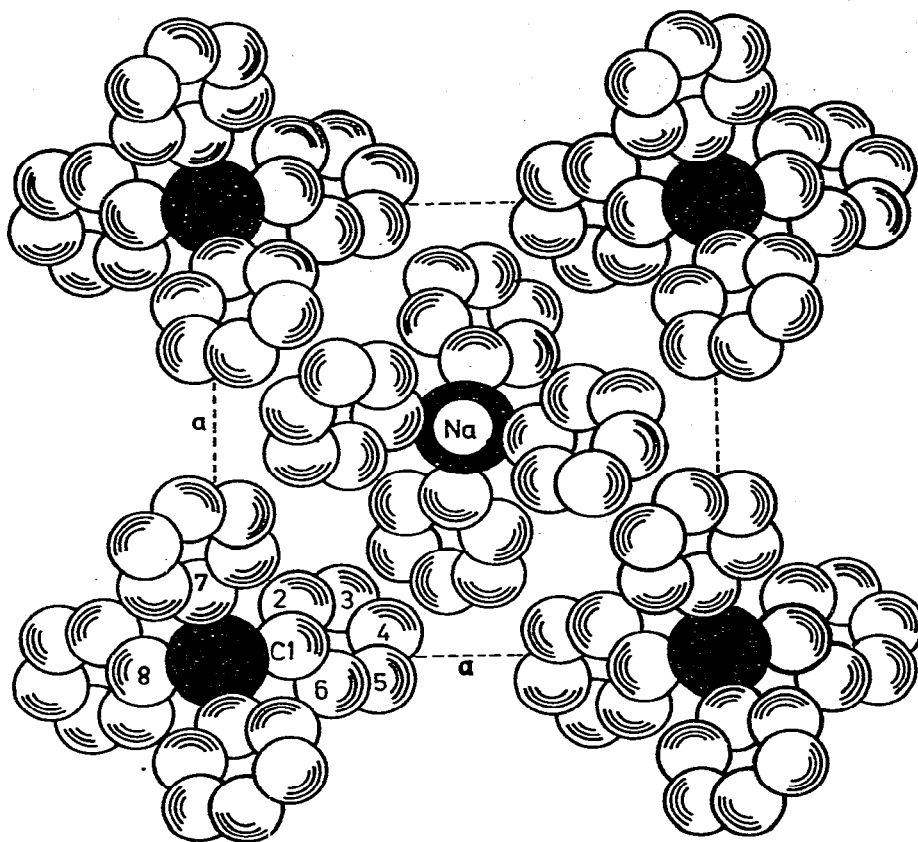


Fig. 1. Projektion der Elementarzelle des NaInPh_4 auf (001).

von dieser Ebene betragen:

$$\text{C}(1) - 0.001 \text{ \AA}, \text{C}(2) - 0.012 \text{ \AA}, \text{C}(3) 0.014 \text{ \AA}, \text{C}(4) - 0.004 \text{ \AA},$$

$$\text{C}(5) - 0.008 \text{ \AA}, \text{C}(6) 0.010 \text{ \AA}, \text{In } 0.087 \text{ \AA}.$$

Bei der Berechnung der besten Ebene wurde das In-Atom nicht einbezogen, es liegt mehr als 5 Standardabweichungen ($\sigma_{\text{Ebene}} = 0.013 \text{ \AA}$) ausserhalb der Ebene durch den Phenylring. Daraus ergibt sich ein Winkel $\text{In}-\text{C}(1)-\text{C}(4)$ von 177.9° .

Der durchschnittliche C-C-Abstand in den Phenylringen beträgt 1.396 \AA . Die kürzesten Na-C-Abstände von 2.746 und 2.795 \AA zeigen, dass im NaInPh_4 isolierte Na^+ - und $[\text{InPh}_4]^-$ -Ionen vorliegen.

In der Raumgruppe des NaInPh_4 kristallisieren auch die Tetraphenylverbindungen der IV. Hauptgruppe⁶. Speziell beim Tetraphenylblei sind sowohl die Gitterkonstanten (12.092 \AA und 6.589 \AA) als auch die Atomparameter denen des NaInPh_4 sehr ahnlich^{6,7}. Dies zeigt, dass in den untersuchten Alkalitetraphenylindaten lediglich die $[\text{InPh}_4]^-$ -Gruppen strukturbestimmend sind. Der Einbau der Li- bzw. Na-Ionen erfolgt in die Lücken zwischen den Phenylringen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Darstellungen wurden unter Stickstoff bei strengem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über K/Na-Legierung absoluiert. Alkalimetalle wurden flammenphotometrisch, das Indium gravimetrisch als In_2O_3 bestimmt.

Triphenylindium:

Die Verbindung wurde nach Gilman und Jones⁸ dargestellt und dreimal aus Chloroform umkristallisiert (Ausbeute 30%).

Lithium-, Natrium- und Kaliumtetraphenylindat:

In einem Schlenkrohr wurden zu einer Suspension des fein verteilten Alkalimetalls in Diäthyläther (ca. 10 mMol) etwa 2mMol Triphenylindium gegeben. Die Suspension wurde bei 20° während 48 h gerührt, mit THF versetzt und durch eine G4-Fritte filtriert. Das farblose Filtrat wurde im Vakuum weitgehend eingedampft, mit 10 ml Hexan versetzt und dann vollständig eingedampft. Der mikrokristalline, farblose Rückstand wurde bei 20°/10⁻³ mm getrocknet. Alle dargestellten Verbindungen werden durch Wasser rasch zersetzt. Die analytische Daten sind in Tab. 6 wiedergegeben.

TABELLE 6

ANALYTISCHE DATEN (gef. (ber.)(%))

Brutto Formel	C	H	In	Cs	K	Li	Na	Rb
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{InLi}$	65.9 (67.0)	4.9 (4.7)	27.0 (26.7)			1.5 (1.6)		
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{InNa}$	64.0 (64.6)	4.7 (4.5)	25.2 (25.8)				4.9 (5.2)	
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{InK}$	61.2 (62.4)	4.7 (4.4)	24.3 (24.9)		8.9 (8.5)			
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{InRb}$	55.4 (56.8)	4.1 (4.0)	22.5 (22.6)					16.2 (16.8)
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{InCs}$	50.6 (51.9)	3.7 (3.6)	20.1 (20.6)	23.8 (23.9)				

Rubidium- und Cäsiumtetraphenylindat:

Ihre Darstellung erfolgte analog, jedoch wurden hier die Alkalimetalle in kompakter Form eingesetzt. Die erhaltenen Verbindungen sind in Diäthyläther weniger löslich als die obengenannten und werden durch Wasser sofort hydrolysiert. Die analytische Daten sind in Tab. 6 wiedergegeben.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Zurverfügungstellung eines Einkristalldiffraktometers.

LITERATUR

- 1 G. Wittig, G. Kelcher, A. Rückert und P. Raff, *Ann.*, 563 (1949) 110.
- 2 G. Wittig und O. Bub, *Ann.*, 566 (1950) 113.
- 3 K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 1.
- 4 K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, vorhergehende Veröffentlichung.
- 5 L. I. Zakharin und V. V. Gavrilenko, *J. Gen. Chem. USSR*, 32 (1962) 689.
- 6 V. Buseti, M. Mammi, A. Signor und A. Del Pra, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 424.
- 7 R. W. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd Ed., London, 1971, Vol. 6.
- 8 H. Gilman und G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 2353.