

Journal of Organometallic Chemistry, 159 (1978) 373–384
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PRÄPARATIVE, SPEKTROSKOPISCHE UND RÖNTGENOGRAPHISCHE STUDIEN AN BIS(DIMETHYLMETALL)DI(μ -1-PROPINYLEN) DES ALUMINIUMS, GALLIUMS UND INDIUMS

W. FRIES, W. SCHWARZ, H.-D. HAUSEN und J. WEIDLEIN *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7
 Stuttgart-80 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Mai 1978)

Summary

Dimethylpropynylmetal compounds of Al, Ga and In are formed in 40–60% yield by the reaction of $\text{NaC}\equiv\text{CCH}_3$ with $(\text{CH}_3)_2\text{M}^{\text{III}}\text{Hal}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$). The IR, Raman, ^1H and ^{13}C NMR spectra of these, in solution dimeric, compounds are discussed. The indium derivative crystallizes in the orthorhombic space group *Pnma* with 4 formula units per unit cell. The lattice parameters are $a = 926.9$; $b = 578.7$ and $c = 1216.6$ pm.

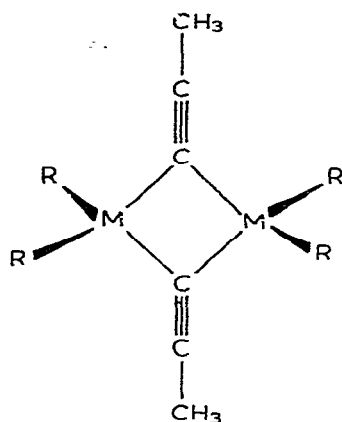
Zusammenfassung

Dimethylmetallpropinyle des Al, Ga and In entstehen bei der Umsetzung von $\text{NaC}\equiv\text{CCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{M}^{\text{III}}\text{Hal}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$ und $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) in Ausbeuten zwischen 40–60%. Die IR-, Raman-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dieser in Lösung dimeren Verbindungen werden diskutiert. Das Indiumderivat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit 4 Formeleinheiten in der Einheitszelle und den Gitterkonstanten $a = 926.9$; $b = 578.7$ und $c = 1216.6$ pm.

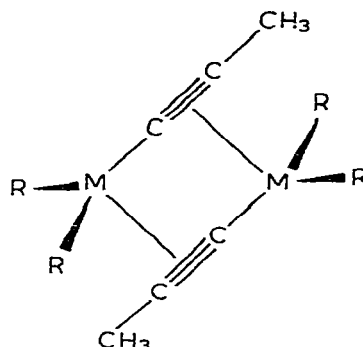
Einleitung

Alkylmetallpropinyle sind von Elementen der III., IV. und V. Hauptgruppe bekannt [1–3]. Während die Verbindungen der IV. und V. Gruppe monomer sind und endständige Propinyliganden aufweisen, sind die bislang untersuchten Derivate von Aluminiumalkylen zweifach assoziiert, wobei den Propinresten Brückenfunktion zukommt. Folgende Strukturformen sind für dimere Spezies

dieser Art diskutiert worden:



(A) Sym. D_{2h}



(B) Sym. C_{2h}

vinylartiger Bindungstyp

π -komplexartiger Bindungstyp

Die Röntgenstrukturanalyse [4] bzw. die Elektronenbeugungsuntersuchung [5] an Vertretern dieser Verbindungsklasse ($[\text{Ph}_2\text{AlC}\equiv\text{CPh}]_2$ bzw. $[(\text{CH}_3)_2\text{AlC}\equiv\text{CCH}_3]_2$) haben gezeigt, dass die Verhältnisse weitaus besser dem Modellvorschlag B entsprechen, und somit ein markanter Unterschied zur "normalen" Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung von Aluminiumalkyl ASSOZIATEN besteht.

Zur weiteren Klärung des Sachverhaltes untersuchten wir die homologe Reihe der Bis(dimethylmetall)di(μ -1-propinyle) der Elemente Aluminium, Gallium und Indium schwingungs- und NMR-spektroskopisch; ausserdem wird im folgenden über die Kristallstrukturanalyse des Indiumderivats berichtet.

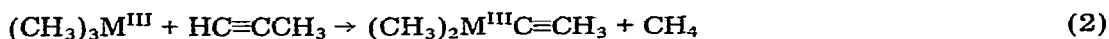
Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung von Dimethylmetallpropinylen des Al, Ga und In gelingt am besten nach der schon beschriebenen Methode [1] durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Natriumpropinyl mit den jeweiligen Dimethylmetallchloriden oder -bromiden in Toluol oder Cyclohexan als Reaktionsmedium (Gl. 1).



(M^{III} = Al, Ga, In; Hal = Cl, Br)

Mit beträchtlich geringeren Ausbeuten verlaufen die Reaktionen bei Verwendung von Lithiumpropinyl; nur von prinzipieller Bedeutung ist die Reaktion der Metalltrimethylen mit Propin (Gl. 2) da die Umsetzungen mit nachweisbarer



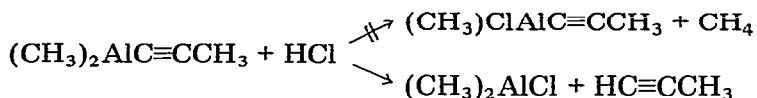
Geschwindigkeit erst bei Temperaturen ablaufen, bei welchen bereits die Zersetzung der resultierenden Propinyle beobachtet wird.

Die drei Dimethylmetallpropinyle sind farblose Feststoffe, die zur Reinigung sublimiert werden können:

		Fp. (°C)	Zers. (°C)	Subl. (°C/mmHg)
I	$(\text{CH}_3)_2\text{AlC}\equiv\text{CCH}_3$ [1]	49–51	etwa 80	50/0.1
II	$(\text{CH}_3)_2\text{GaC}\equiv\text{CCH}_3$	50–51	etwa 55	50/0.1
III	$(\text{CH}_3)_2\text{InC}\equiv\text{CCH}_3$	101–103	etwa 100	80/0.1

Die Verbindungen I und II lösen sich gut, das Indiumhomologe III dagegen nur mässig in Benzol, Toluol, Methylenchlorid, Chloroform oder CCl_4 . Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen ergaben [6] stets das zweifache Formelgewicht. In Dimethyl- oder Diethylether besteht für alle Produkte eine gute Löslichkeit, wobei aber nur teilweise die vermutete Adduktbildung eintritt: I liefert ein stabiles, in reiner Form isolierbares, monomeres Additionsprodukt, welches erst oberhalb 80°C im Vakuum in die Komponenten dissoziiert. Beim Galliumderivat II ist neben einem Monoetherat auch "freies" II vorhanden, und schliesslich ist bei III keine Adduktbildung mehr nachweisbar.

Bei der Umsetzung mit H-aciden Verbindungen (HX) erfolgt bevorzugt die Abspaltung von Propin, wogegen CH_4 nur in verschwindend geringem Anteil auftritt, so dass auf diese einfache Weise keine Monomethylderivate des Typs $(\text{CH}_3)\text{XM}^{\text{III}}\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ synthetisiert werden können, z.B.:



Spektren und Strukturen

Wie die Elektronenbeugungsuntersuchung an I [5] gezeigt hat, ist neben den beiden Strukturmodellen A und B als weitere Möglichkeit eine Struktur in Betracht zu ziehen, bei der zwar ein nahezu lineares $\text{M}-\alpha\text{C}\equiv\beta\text{C}-\text{C}$ -Fragment vorliegt, aber dennoch das αC -Atom des Propinyliganden als Brückenelement zwischen den Metallatomen fungiert, was einem Zwischenzustand zwischen den Modellen A und B entspricht.

Die Ergebnisse der Kernresonanzspektren stehen bezüglich der Anzahl der Resonanzsignale mit allen Strukturvorschlägen in Übereinstimmung. Die Abstufung der chemischen Verschiebungen δ der Metallmethylprotonen in der Reihe I, II und III geht mit der Änderung der Elektronegativität der Metalle parallel. Ein gleichsinniger Gang ist auch für die Resonanzen der entsprechenden Kohlenstoffatome in den ^{13}C -NMR-Spektren wiederzufinden (Tab. 1). Der Gang der αC - und auch βC -Resonanzen des Propinrests sowie der Gang der zugehörigen Kopplungskonstanten $J(\text{CH})$ ist hierzu aber nicht adäquat. Neben den Elektronegativitätseffekten müssen zusätzliche Einflüsse des π -Systems der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung berücksichtigt werden. Diese Einflüsse scheinen in der Reihe der Propinyle einen ungleichmässigen Gang aufzuweisen, was wir als ersten Hinweis auf die

TABELLE 1
KERNRESONANZDATEN ^a

	Verbindungen				
	HC≡CCH ₃ [7]	I	II	III	I · O(CH ₃) ₂
¹ H-NMR					
δ(CH ₃ (M))	—	−0.06(s)	0.28(s)	0.16(s)	−0.37(s)
δ(CH ₃ (Propin))	1.38(d)	1.26(s)	1.41(s)	1.31(s)	1.81(s)
δ(CH(Propin))	1.63(q)				
⁴ J(HCCHCH)	3.2 Hz				
δ(CH ₃ [O(CH ₃) ₂])					2.94(s)
¹³ C-NMR					
δ(CH ₃ (M))	—	−7.84(q)	−3.33(q)	−5.45(q)	−9.87(q)
¹ J(CH(M))	—	117.0 Hz	123.0 Hz	128.3 Hz	etwa 120 Hz
δ(CH ₃ (Propin))	9.4 (q)	5.20(q)	5.15(q)	4.89(q)	4.71(q)
¹ J(CH(Propin))	132.0 Hz	131.3 Hz	132.3 Hz	131.3 Hz	129.7 Hz
δ(β-C(Propin))	86.8(q)	132.86(q)	122.43(q)	122.43(q)	103.03(q)
² J(CCH)	10.6 Hz	9.6 Hz	12.7 Hz	8.7 Hz	9.9 Hz
δ(α-C(Propin))	74.5(q)	90.26(br)	89.86(q)	90.88(q)	92.5(br)
³ J(CCCH)	4.8 Hz	n. messbar	3.9 Hz	3.8 Hz	n. messbar
δ(CH ₃ [O(CH ₃) ₂])					61.27(q,q)
¹ J(CH)					146.7 Hz
³ J(COCH)					4.4 Hz

^a Die Protonenresonanzspektren sind stets in C₆D₆ als Lösungsmittel aufgenommen worden. Die Angaben sind auf das Signal von C₆D₅H bei δ 7.26 ppm bezogen und auf TMS umgerechnet. Entsprechendes gilt für die ¹³C-NMR-Angaben. (Bezogen auf C₆D₆ bei δ 128.0 ppm und umgerechnet auf TMS.) Für die Multiplizität der Signale steht s für Singulett, d für Dublett, q für Quartett und br für breit.

Existenz verschiedenartiger Bindungsformen betrachten.

Weitere Hinweise sind den Schwingungsspektren zu entnehmen, die von festen und, soweit es die Löslichkeits- und Stabilitätsverhältnisse erlaubten, auch von gelösten bzw. geschmolzenen Proben aufgenommen worden sind. Das für eine zentrosymmetrische Struktur geforderte Alternativverhalten ist nur in den Spektren von I in überzeugender Weise zu beobachten, während bei II und III die wesentlich höhere Masse der Metallatome eine registrierbare Gleich- und Gegen-taktaufspaltung weitgehend verhindert, so dass die Anzahl der theoretisch möglichen Schwingungen nicht erreicht wird.

Ogleich eine zweifelsfreie Unterscheidung der Modelle A und B an Hand der Schwingungsspektren nicht möglich ist, kann der C≡C-Valenzbewegung besondere Bedeutung beigemessen werden. In der folgenden Zusammenstellung sind diese Vibrationen der Dimethylmetallpropinyle sowie diejenigen einiger Vergleichssubstanzen enthalten.

Verbindung	ν(C≡C)	
	IR	RE
HC≡CCH ₃ [8]	2155/2135	
I	2101	2112
II	2119	2120

III	2100	2105
$\text{NaC}\equiv\text{CCH}_3$	2050	
I · O(CH ₃) ₂	2145	2140
II · O(CH ₃) ₂	2147	
(CH ₃) ₃ Sb(C≡CCH ₃) ₂ [3]	2134	2135

Zwischen einem Propinylanion (Na-Salz), einem endständigen Propinyl-liganden (freies Propin, die beiden Etherate, das Antimonderivat) und "brückenbildenden" Propinresten (I, II und III) ist somit eine Unterscheidung auf Grund der Lage und Intensität der C≡C-Valenz gut durchzuführen. Der ungleichmäßige Frequenzgang in der Reihe der homologen Dimethylmetallpropinyle lässt sich durch verschiedenartige Bindungsformen interpretieren, da aber die Frequenzunterschiede nicht gravierend sind, kann im Grunde nur die oben erwähnte "Zwischenstruktur" mit mehr oder minder starken Abweichungen (nach der einen oder anderen Seite) vorliegen. Die Erkenntnisse der Elektronenbeugungsuntersuchung an I sowie die im Anschluss beschriebene Röntgenstrukturanalyse von III bestätigen diese Annahme. Der Gang der C≡C-Valenzen lässt weiterhin den Schluss zu, dass die Galliumverbindung ebenfalls eine Struktur besitzt, die weitgehend dem Bindungstyp B entspricht.

Als Zuordnungshilfen für die weitere Diskussion der Spektren wurden die Daten von Propinylderivaten der Elemente der IV. und V. Hauptgruppe [2,3] sowie die Messergebnisse des Dimethylaluminiumpropinyletherats herangezogen.

Neben den charakteristischen MC-(Methyl)-Valenzfrequenzen zeigen vor allem die MC(Propinyl)-Schwingungen in der Reihe I, II und III eine deutliche Verschiebung nach niedrigen Wellenzahlen. Letztere werden bei 360 (I), 325 (II) und 283 cm⁻¹ (III) als mittelstarke Ramanlinien gefunden. Ihre Zuordnung scheint gesichert, da sie z.B. in den Spektren der Etherate (von I und II) verschwunden sind. Während bei der Aluminiumverbindung (I) noch in guter Näherung von einem Al₂C₂-Vierringgerüst die Rede sein kann, was sich in der Aufspaltung der Ringschwingungen äussert ($\nu_s(\text{Al}_2\text{C}_2)$ bei 360 cm⁻¹ nur im Raman, 340 und etwa 470 cm⁻¹ nur IR), sind die Abstandsunterschiede innerhalb der "Ringe" für II und III so gross, dass hier nicht nur die Masse der Metallatome eine Schwingungskopplung verhindert sondern fast nur mehr das Bild der monomeren Einheiten aufgezeigt wird. Das wesentlich einfachere, bandenärmere Gesamtbild der Spektren von II und III ist damit plausibel erklärt.

Die Frequenzwerte der Spektren von I bzw. II und III sind aus diesen Gründen getrennt in Tab. 2 und 3 zusammengestellt. Eine Zuordnung zu Schwingungstypen der Symmetrie C_{2h} ist nur für I vorgenommen worden. Tab. 2 enthält zusätzlich die wichtigsten Angaben für das Monoetherat von I.

Kristallstruktur von III

Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Sublimation im Vakuum erhalten, unter Hostaflonöl separiert und unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in zuvor evakuierte und mit Reinststickstoff bespülte Glaskapillaren eingeschmolzen.

Dimethylindiumpropinyl kristallisiert in der zentrosymmetrischen, ortho-

TABELLE 2

IR- UND RAMANFREQUENZEN VON $(\text{CH}_3)_2\text{AlC}\equiv\text{CCH}_3$ UND $(\text{CH}_3)_2\text{AlC}\equiv\text{CCH}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$ (TEILWEISE)^d

		$(\text{CH}_3)_2\text{AlC}\equiv\text{CCH}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$					
IR (Int) fest	IR (Int) Lösung	RE (Int) Lös./Schmelze	RE (Int) fest	Zuordnung [Klasse]	IR (Int) flüssig	RE (Int) flüssig	Zuordnung
2934st	2938st	2943; 4(br), dp	2998; 1	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3(\text{Prop.}))$	2928st		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
		2945; 3	2945; 3	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3(\text{Al}))$		2910; 60, p	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3(\text{Prop.}))$
2890m	2893m	2921; 75, p	2921; 35	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3(\text{Prop.}))$	2890s-m	2882; 60, p	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3(\text{Al}))$
2823s-m	2824s	2892; 60, p	2897; 30	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3(\text{Al}))$			
		2890; 10, p	2894; 3	Oberton (2 X $\delta(\text{CH}_3)$)			
		2111; 95, p	2103; 100	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) [A_g]$	2145st	2137; 90, p	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
2104st	2107st			$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) [B_u]$			
1430m	1435s-m(br)	1434; 2, dp	1434; 1	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3(\text{Al} + \text{Prop.}))$	1468	1468	
					1456 ^m (br)	1453	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
						1443	
						1430	
1371s-m	1372s	1373; 20, p	1379; 9	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3(\text{Prop.}))$	1371s	1371; 19, p	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3(\text{Prop.}))$
1189st-m	1191st-m	1193; 40, p	1198; 35	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3(\text{Al}))$	1190st	1189; 22, p	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3(\text{Al}))$
1020s-m	1038m	1029; (Sch), dp	1037; 1	$\rho(\text{CH}_3(\text{Prop.}))$	1040st	1039; 7, br, dp	$\rho_{\text{as}}(\text{COC}[\text{O}(\text{CH}_3)_2]) +$ $\rho(\text{CH}_3(\text{Prop.}))$
972st-m	975m	978; 4, p	983; 2	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) [A_g + B_u]$	991st-m	991; 3, p	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
					889st	884; 65, p	$\nu_{\text{s}}(\text{COC}[\text{O}(\text{CH}_3)_2])$
690sst(br)	720(Sch)	715; (Sch)	715; (Sch)	$\rho(\text{CH}_3(\text{Al})) +$	710st	709; 4(br), dp	$\rho(\text{CH}_3(\text{Al}))$
	696sst(br)	685; 17, dp	685; 22	$\nu_{\text{as}}(\text{AlC}_2) [B_u]$	674sst	674; 6, dp	$\nu_{\text{as}}(\text{AlC}_2)$
		670; 1	670; 1	$\nu_{\text{as}}(\text{AlC}_2) [B_g]$			
		620; 3, dp	631; 5	Oberton?		625; 2, dp	Oberton?
		585; 85, p	594; 85	$\nu_{\text{s}}(\text{AlC}_2) [A_g]$	582s-m	580; 85, p	$\nu_{\text{s}}(\text{AlC}_2)$
569m	572m			$\nu_{\text{s}}(\text{AlC}_2) [B_u]$			
468s-m	473s-m	460; 1, dp	446; 3	$\nu(\text{Al}_2\text{C}_2) [B_u] +$	522s	523; 100, p	$\nu(\text{Al}-\text{O})$
				$\delta(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C})$	492 ^s m		$\delta(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}) +$
388s-m	395s-m	375; 4, (Sch), dp	382; 20	$\delta(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}) [B_g + B_u]$	479 ^s m	473; 3(br), tp	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
		360; 36, (br), p	353; 30	$\nu(\text{Al}_2\text{C}_2) [A_g]$	416s	419; 28, p	$\nu(\text{Al}-\text{O}(\text{Prop.}))$
338st-m	344st-m			$\nu(\text{Al}_2\text{C}_2) [A_u]$	375ss	377; 30, dp	$\delta(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C})$

251m	260; (Sch), dp	248; 5 ^f	$[B_g + A_u]$	245ss	256; (Sch)	} $\delta(A_1-C\equiv C-)$ + $\delta_s(A_1C_2)$ + $\delta(OA_1C)$ +
217(Sch)	215; 3, p	226; 2	$\delta_s(A_1C_2)$ $[A_g + B_u]$		236; 2(br), p	
	187; 6, dp	195; 3			170; 30(br), tp	
	151; (Sch), dp	160; (Sch)	} $\delta(A_1C_2)$ + $\delta(A_1C_2)$ + $\delta(A_1-C\equiv C-)$			
	140; 10, tp	143; 4				
		117; 25				

α Die Intensitätsangaben sind relative, nicht korrigierte Grössen; es bedeuten: st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, br = breit, dp = depolarisiert und p = polarisiert.

TABELLE 3

IR- UND RAMANFREQUENZEN VON $(CH_3)_2GaC\equiv CCH_3$ UND $(CH_3)_2InC\equiv CCH_3$ (s. auch Tab. 2)

$(CH_3)_2GaC\equiv CCH_3$		$(CH_3)_2InC\equiv CCH_3$					
IR (Int)	IR (Int)	RE (Int)	RE (Int)	IR (Int)	RE (Int)	RE (Int)	Zuordnung
fest	Lösung	Lösung	fest	fest	fest	Lösung	
2960st	2969st-m		2970; 25	2965st	2982; 5		$\nu_{as}(CH_3)$
2910m(br)	2920m		2922; 70	2920st-m	2923; 55		$\nu_s(CH_3(Prop.))$
	2900(Sch)		2908; 22(br)	2880(Sch)	2895; 3		$\nu_s(CH_3(M))$
2850(Sch)			2848; 2				Oberton
2119st	2119st	2122; 70, p	2120; 90	2095st-m	2105; 60	2100; 40, p	$\nu(C\equiv C)$
1433m(br)	1436s-m		1438; 2	1420m(br)			$\delta_{as}(CH_3(M + Prop.))$
1372s	1371s	1373; 8, p	1378; 10	1375s-m	1375; 6	1375; 4, p	$\delta_s(CH_3(Prop.))$
1200st	1205st	1202; 40, p	1205; 33	1162st-m	1178; 1		$\delta_s(CH_3(M))$
				1155	1152; 90		
1020s-m	1016s		1031; 1	1028s-m			$\rho(CH_3(Prop.))$
971st	976st-m		977; 2	960st	968; 1, p	963; 1	$\nu(C-CH_3)$
				947(Sch)			
740st(br)	754 ₁ st		741; 0	718st(br)			$\rho(CH_3(M))$
706(Sch)	742 ₂ st		706; 1	685(Sch)	684; 1		
			688; 2				
584st	590st	586; 5, dp	586; 20	520st	521; 32	522; 4, dp	$\nu_{as}(MC_2)$
539st-m	541st-m	548; 100, p	550; 100	486st-m	494; 100	490; 100, p	$\nu_s(MC_2)$
420s	425ss(br)	422; 4, tp	425; 7	418s(br)	398; 35	400; 4, tp	$\delta(C\equiv C-C)$
369m	372s	370; 3, dp	370; 3	358s(br)	355; 3	360; 3, dp	$\delta(C\equiv C-C) (+ \nu(M-C))$
325m(br)	330m	325; 25, p	327; 7 (br)	280st-m	283; 4(br)		$\nu(M-C(Prop.))$
	292; 1, dp	292; 1, dp	293; 2				$\delta(MC_2) +$
245st-m, br		216; 4, dp	218; 9		175; (Sch)		$\delta(MC\equiv C-)$
		168; 6, dp	176; 15		138; (Sch)		
			140; 16(br)				

rhombischen Raumgruppe *Pnma* [9] mit vier Formeleinheiten in der Einheitszelle. Die Gitterkonstanten, die bei etwa -100°C durch Optimieren ausgesuchter Reflexe und anschliessender Verfeinerung der Messwerte erhalten wurden, sind: $a = 926,9(3)$; $b = 578,7(4)$ und $c = 1216,6(4)$ pm. ($V = 652,58 \times 10^6$ pm³; $\rho_{\text{pykn.}} = 1,83$ g cm⁻³ und $\rho_{\text{röntg.}} = 1,872$ g cm⁻³).

Systematisch ausgelöschte Reflexe ($0kl : k + l = 2n + 1$; $hk0 : h = 2n + 1$) ergaben die möglichen Raumgruppen *Pnma* (zentrosymmetrisch) und *Pna*₂ (azentrisch). Wenn auch nicht eindeutig, so spricht die *E*-Wert-Statistik für eine zentrosymmetrische Struktur, was sich im Laufe der Analyse auch als richtig erwies.

Für die Strukturbestimmung wurden 1021 unabhängige Reflexe vermessen, welche alle eine Intensität $I > 2\sigma(I)$ hatten. (Syntex Diffraktometer P2₁, etwa -100°C , $2\theta_{\text{max}} = 60^{\circ}$, ω -scan, Mo- K_{α} -Strahlung und Graphitmonochromator.) Einer dreidimensionalen Pattersonsynthese konnten die Ortsparameter der Indiumatome entnommen werden. Eine erste Strukturformelberechnung unter alleiniger Berücksichtigung der Indiumlagen ergab einen *R*-Wert von etwa 0.15. Da Indium mit etwa 56% zur Streukraft der Verbindung beiträgt, sollte ein Grossteil der Phasen durch die Indiumlage bestimmt sein. Aus anschliessenden Differenzfouriersynthesen gelang es, sukzessive die Ortsparameter der Kohlenstoffatome zu bestimmen; die Beiträge der H-Atome blieben bei der gesamten Strukturuntersuchung unberücksichtigt. Die Verfeinerung der Parameter mit zunächst isotropen und später in vier Zyklen mit anisotropen Temperaturparametern (jeweils volle Matrix) konvergierte bei einem *R*-Wert von 0.057. ($R = \sum |F_o| - |F_c| / |F_o|$)*.

Indium und die Kohlenstoffatome besetzen ausschliesslich die vierzählige, spezielle Lage (4c) der Raumgruppe.

Die Orts- und Temperaturparameter sind in Tabelle 4, die wichtigsten Abstände und Winkel in Tabelle 5 zusammengestellt. Zur Veranschaulichung dienen die Fig. 1 und 2.

Indium ist leicht verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben. Die äquatorialen Positionen des Koordinationspolyeders werden von den beiden Methylkohlenstoffatomen C(1) und C(2) (Bezeichnung s. Fig. 1) sowie dem α -C-Atom (C(31)) des Propinrests besetzt. Zusammen mit dem Zentralatom und den Kohlenstoffen C(32) und C(33) sind diese Atome auf den zu 010 parallelen Ebenen in $y = 1/4$ bzw. $y = 3/4$ angeordnet. Bei üblicher Wertung der Standardabweichung sind die Unterschiede in den Abständen von Indium zu den äquatorialen Kohlenstoffatomen nicht signifikant; sie entsprechen im Mittel z.B. sehr gut dem für (CH₃)₂-InCl gefundenen Wert [10]. Mit 129° liegt der C(1)—In—C(2)-Valenzwinkel in der auf Grund unseres früher beschriebenen Korrelationsschemas vorhergesagten Grössenordnung [11].

Die Spitzen der Bipyramide werden ziemlich exakt durch die Mitte der C \equiv C-Bindung von Nachbarmolekülen besetzt, welche Positionen in den um $b/2$ darüber und darunter liegenden Spiegelebenen einnehmen. Der In—M-Abstand (M = C \equiv C-Mitte) ist deutlich kürzer als die Abstände zu den zugehörigen α - und β -C-Atomen (In—C(31') bzw. In—C(32')); s. Tab. 5). Obgleich dieser

* Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturformelfaktoren kann von den Autoren angefordert werden.

TABELLE 4

ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER VON $(\text{CH}_3)_2\text{InC}\equiv\text{CCH}_3^a$

Atom	x/a	y/b	z/c	U	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
In	0.1177(1)	0.25	0.4377(1)	276(3)	175(4)	248(4)	453(4)	0	89(3)	0
C(1)	0.3217(13)	0.25	0.5214(9)	356(43)	398(82)	773(96)	275(48)	0	-46(46)	0
C(2)	0.0697(17)	0.25	0.2588(12)	618(72)	665(92)	874(111)	447(70)	0	-358(71)	0
C(31)	-0.0703(13)	0.25	0.5471(14)	550(58)	298(57)	241(49)	1248(136)	0	438(72)	0
C(32)	-0.1781(14)	0.25	0.6034(15)	483(58)	412(66)	187(48)	1174(130)	0	399(76)	0
C(33)	-0.3088(12)	0.25	0.6753(13)	424(48)	310(53)	445(66)	965(111)	0	328(66)	0

^a Die Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ sowie die Parameter U_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 + 2U_{12}hka^*b^* \dots)]$ haben die Dimension pm^2 . In Klammern der mittlere Fehler in Einheiten der letzten Dezimalen.

TABELLE 5

ABSTÄNDE (pm) UND VALENZWINKEL (°)^a

Abstände		Winkel	
In—C(1)	214.7(12)	C(1)—In—C(2)	129.86(41)
In—C(2)	222.2(14)	C(1)—In—C(31)	114.34(41)
In—C(31)	219.3(14)	C(2)—In—C(31)	115.80(45)
C(31)—C(32)	121.2(20)	In—C(31)—C(32)	117.09(107)
C(32)—C(33)	149.4(20)	C(31)—C(32)—C(33)	178.63(131)
In—C(31')	293.3(23)	M'—In—M'	173.27
In—C(32')	298.9(24)	M'—In—C(1)	90.46
In—M'	289.9	M'—In—C(2)	87.15
C(1)—M'	362.1	M'—In—C(31)	92.85
C(2)—M'	356.3		
C(31)—M'	372.1		

^a M = Zentrum der C(31)—C(32)—Dreifachbindung. In Klammern ist der mittlere Fehler in Einheiten der letzten Dezimalen angegeben. Für die Bezeichnung der Atome s. Fig. 1.

In—M-Abstand mit etwa 290 pm relativ gross ist, kann - wie der Vergleich mit den Koordinations- und Bindungsverhältnissen des Indiumtrimethyls [12] zeigt - auch hier noch von "echten" Bindungen gesprochen werden.

Die Doppelverknüpfung der Monomeren über π -Bindungen führt zu einer Bandstruktur in Richtung der *b*-Achse; die Abstände und Valenzwinkel innerhalb der Propinreste stimmen sehr gut mit Angaben früherer Untersuchungen [z.B. 3] überein.

Auch wenn der Vergleich mit der Struktur der Aluminiumverbindung I (wegen der verschiedenen Aggregatzustände) mit Vorbehalten durchgeführt werden muss, verdienen einige augenfällige Unterschiede hervorgehoben zu werden: zunächst gilt das Interesse den zwischenmolekularen Bindungsabständen, die im Falle von I mit etwa 215 pm nur um 10 pm grösser sind als die Al— α -C-Abstände der "Einzelmolekel" selbst. Bei III beträgt dieser Unterschied 70 pm, was z.B. auch die fehlende Alternativaufspaltung in den Schwingungsspektren erklärt. Wichtig scheint weiterhin, dass bei I eindeutig das α -C-Atom der keineswegs linearen Propinylgruppierung (C \equiv C—C-Valenzwinkel etwa 168°) die Brücke zwischen benachbarten Al-Atomen repräsentiert, während bei

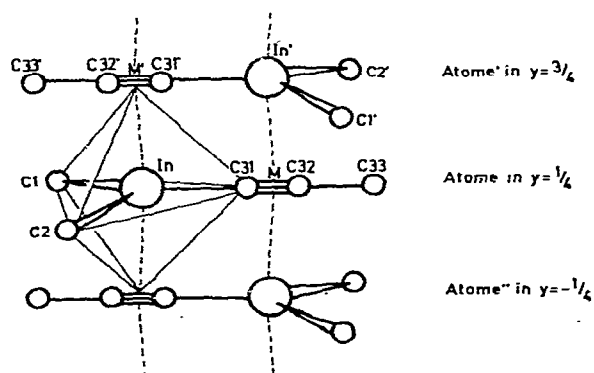


Fig. 1. Koordinations- und Bindungsverhältnisse von $(\text{CH}_3)_2\text{InC}\equiv\text{CCH}_3$.

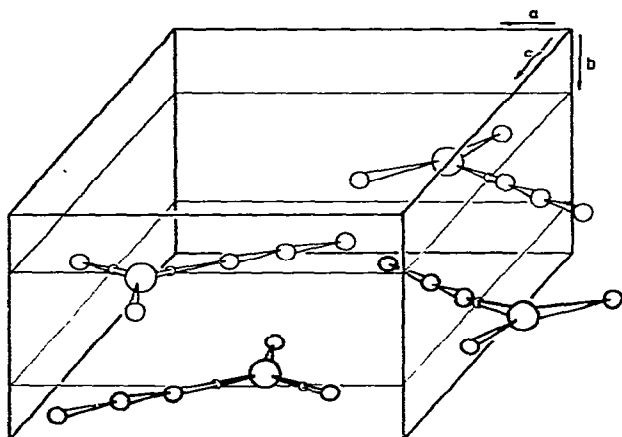


Fig. 2. Ausschnitt aus dem Kristallgitter von $(\text{CH}_3)_2\text{InC}\equiv\text{CCH}_3$.

III die Mitte der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ -Winkel knapp 179°) als "Koordinationspartner" eines Nachbarindiumatoms anzusehen ist. Demnach kann die Indiumverbindung III dem π -komplexartigen Strukturtyp B zugeordnet werden, dem Aluminiumhomologen I, das die erwähnte Zwischenstruktur besitzt, können zumindest Reste eines vinylartigen Bindungstyps (A) nicht abgesprochen werden.

Experimentelles

Für die Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{AlC}\equiv\text{CCH}_3$ wurde in eine Suspension von 23.30 g (375.5 mmol) Natriumpropinyl in 140 ml absolutem Toluol bei Raumtemperatur eine Lösung von 51.41 g (375.36 mmol) Dimethylaluminiumbromid in 50 ml Toluol unter heftigem Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung erwärmt sich dabei stark; sie wird nach beendeter Zugabe noch 12–14 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Anschliessend trennt man die Niederschlag (hauptsächlich NaBr) ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und reinigt den kristallinen Rückstand durch eine Vakuumsublimation. Völlig entsprechend ist für die Synthese des Dimethylgallium- bzw. -indiumpropinyls zu verfahren. (Für II: 2.07 g (33.36 mmol) $\text{NaC}\equiv\text{CCH}_3$ in 50 ml Toluol suspendiert und 4.50 g (31.33 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$ in 20 ml Toluol gelöst, bzw. für III 1.79 g (38.91 mmol) $\text{LiC}\equiv\text{CCH}_3$ in 50 ml Cyclohexan suspendiert und 5.65 g (31.33 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$ in 20 ml Cyclohexan suspendiert.) Die Ausbeuten betragen für I etwa 62%, für II und III jeweils etwa 40%, bezogen auf die Metallalkylkomponente. Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten kryoskopisch in Benzol als Lösungsmittel mit der kürzlich beschriebenen Apparatur [6] bei verschiedenen Konzentrationen.

Analysen: I: Gef.: C, 62.0; H, 9.94; Al, 27.5%. $\text{C}_5\text{H}_9\text{Al}$ ber.: C, 62.49; H, 9.44; Al, 28.07%. II: Gef.: C, 42.9; H, 6.65; Ga, 51.0. $\text{C}_5\text{H}_9\text{Ga}$ ber.: C, 43.25; H, 6.53; Ga, 50.21%. III: Gef.: C, 31.4; H, 5.00; In, 62.3. $\text{C}_5\text{H}_9\text{In}$ ber.: C, 32.65; H, 4.93; In, 62.4%.

Das Monoetherat der Aluminiumverbindung I bildet sich fast quantitativ beim

Aufkondensieren von überschüssigem Dimethylether auf vorgelegtes Propinyl (I) und anschliessendes Abdampfen des unumgesetzten Ethers. Da eine destillative Reinigung der resultierenden Flüssigkeit wegen eintretender Dissoziation unmöglich ist, muss von qualitativ einwandfreien Komponenten ausgegangen werden.

Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Perkin-Elmer, Modell 283, zwischen CsJ-Fenstern aufgenommen. Für die Ramanaufnahmen fand ein Spektrophotometer Coderg PH O Verwendung und schliesslich standen für die NMR-Messungen Geräte der Firma Bruker (WP 60 und HFX) zur Verfügung. Die Bestimmung der Gitterkonstanten des $(\text{CH}_3)_2\text{InC}\equiv\text{CCH}_3$ und die Vermessung der Reflexe erfolgte an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Syntex (P2₁) bei etwa -100°C . Sämtliche Strukturberechnungen wurden mit dem Programmsystem "XTL/E-XTL" an einem Rechner Nova 1200 vorgenommen. Zur Berechnung der Atomformfaktoren verwendeten wir die Koeffizienten von Cromer und Waber [13]. Bei Parameterverfeinerungen waren die F_0 -Werte mit einem Gewicht versehen, das der Standardabweichung auf Grund des statistischen Fehlers der Messung angepasst war.

Dank

Wir danken Herrn Dr. R. Schwarz von der Firma Degussa in Hanau für die Überlassung von metallischem Gallium und Indium, ausserdem sind wir dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 W. Schneider, Doktorarbeit Technische Hochschule Aachen, 1962.
- 2 W. Steingross und W. Zeil, *J. Organometal. Chem.*, **6** (1966) 464; R.E. Sacher, B.C. Pant, F.A. Miller und F.R. Brown, *Spectrochim. Acta A*, **28** (1972) 1361.
- 3 N. Tempel, W. Schwarz und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, **154** (1978) 21.
- 4 C.D. Stucky, A.M. McPherson, W.E. Rhine, J.J. Eisch und J.L. Considine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 1941.
- 5 A. Almennigen, L. Fernholt und A. Haaland, *J. Organometal. Chem.*, **155** (1978) 245.
- 6 H. Schrem und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 7 H. Dreeskamp, E. Sackmann und G. Stegmeier, *Ber. Bunseng. Phys. Chem.*, **67** (1963) 860; G.E. Maciel, J.W. McIver, Jr., N.S. Ostlund und J.A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 11; s. dort weitere Lit.
- 8 N. Sheppard und D.M. Simpson, *Quart. Rev.*, **6** (1952) 1.
- 9 *International Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 10 H.-D. Hausen, K. Mertz, E. Veigel und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **410** (1974) 156.
- 11 H.-J. Widler, W. Schwarz, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **435** (1977) 179.
- 12 E.L. Amma und R.E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 4141.
- 13 D.T. Cromer und J.T. Waber in *Intern. Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, 1974, s. 771 ff.