

Preliminary communication

Trimethylsilylsubstituierte Cyclopentadienylindium(I) Verbindungen; Synthese und Eigenschaften

P. Jutzi*, W. Leffers,

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld (B.R.D.)

und G. Müller

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 17. August 1987)

Abstract

Reaction of indium(I) chloride with trimethylsilylated cyclopentadienyllithium species yields the air- and moisture-sensitive cyclopentadienylindium complexes $\text{In}[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4]$ (**1**), $\text{In}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]$ (**2**) and $\text{In}[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]$ (**3**), which are volatile and easily soluble in nonpolar solvents. Compound **1** crystallizes as a chain polymer.

Cyclopentadienylmetallverbindungen des Typs CpM weisen für die Metalle Indium [1] und Thallium [2] eine für *nido*-Cluster charakteristische Elektronenbilanz [3] auf und sollten daher als monomere Spezies mit axialsymmetrischer, pentagonal-pyramidaler Struktur vorliegen, wie dies in der Gasphase auch beobachtet wird [4]. In kondensierter Phase tritt jedoch diese Struktureinheit in den Hintergrund, statt dessen bilden sich polymere Strukturen mit alternierend angeordneten Metallatomen und Cyclopentadienyl-Ringen und vorwiegend elektrostatischer Bindung [5].

Durch geeignete Substituenten am Cp-Ring kann jedoch die Wechselwirkung in den Polymerketten erschwert und die Bildung niedermolekularer Einheiten auch im Festkörper erzwungen werden. Zu diesen Substituenten gehören Trimethylsilylgruppen, mit deren Einbau im allgemeinen eine Erhöhung der Lipophilie und der Flüchtigkeit, d. h. eine Abnahme der Polarität und damit eine Zunahme des kovalenten Charakters einhergeht [6]. So wird im Fall der Thalliumverbindung $\text{Tl}[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4]$ noch eine dem $\text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_5)$ analoge polymere Zick-Zack-Kette gefunden, im $\text{Tl}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]$ liegt aber bereits ein hexameres "doughnut"-Molekül vor [7]. Die Festkörperstruktur von $\text{Tl}[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]$ [8] ist noch unbekannt, in benzolischer Lösung liegt diese Verbindung monomer vor; das Auftreten von

3. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS_{ext} , 300.13 MHz): 0.23 (s, 9H, SiMe_3), 0.32 (s, 18H, SiMe_3), 6.65 (s, 2H, H-3,5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , TMS_{ext} , 75.47 MHz): 1.3, 2.5 (SiMe_3), 122.5 (C-4), 126.1 (C-3,5), 126.3 (C-1,2); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , TMS_{ext} , 59.93 MHz): -10.7, -10.0; MS (m/e (rel. Int.)): 396 (30.0%, m^+), 381 (36.6%, $m^+ - \text{Me}$), 282 (8.0%, $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2)$), 115 (100.0%, In), 73 (85.2%, SiMe_3).

Literatur

- 1 E.O. Fischer und H.P. Hofmann, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 639.
- 2 (a) E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 207; (b) F.A. Cotton und L.T. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 269.
- 3 (b) K. Wade, *Chem. Ber.*, 11 (1975) 177; (b) R.E. Williams, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 210; (c) R.W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, 9 (1976) 446.
- 4 (a) J.K. Tyler, A.P. Cox, und J. Sheridan, *Nature*, 183 (1959) 1182; (b) S. Shibata, L.S. Bartell, und R.M. Gavin, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 712.
- 5 E. Frasson, F. Menegus, und C. Panattoni, *Nature*, 199 (1963) 1087.
- 6 (a) P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, und S. Pohl, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1015; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 994; (b) M.F. Lappert, A. Singh, L.M. Engelhardt, und A.H. White, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 271; (c) P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl, und W. Saak, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1959.
- 7 S. Harvey, C.L. Raston, B.W. Skelton, A.H. White, M.F. Lappert, und G. Srivastava, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) C1.
- 8 P. Jutzi, und W. Leffers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1735.
- 9 Die im Festkörper von $\text{In}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ vorliegende hexamere Einheit zeigt deutlich den strukturbestimmenden Einfluss von Cp-ständigen Methylgruppen: O.T. Beachley, M.R. Churchill, J.C. Fettingner, J.C. Pazik, und L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4666.
- 10 Aufgrund des anisotropen Zerfalls von **1** während der Messung sind die Strukturparameter ungenau. Eine polymere Struktur mit gewinkelter Anordnung der $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4$ -Ringe ist eindeutig nachzuweisen: Abstand Indium-Ringzentrum: 2.6 Å; Winkel zwischen den Cp-Normalen und Indium: 132°.