

JOM 23840

## “Iniden”-Komplexe: Ausweitung einer isoelektronischen Reihe auf die dritte Hauptgruppe ‡

Owen J. Curnow, Berthold Schiemenz, Gottfried Huttner und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 16. April 1993)

### Abstract

The reaction of  $K_2[Cr(CO)_5]$  with  $InCl_3$ , followed by addition of  $[Bu_4N]Br$ , gives  $\{[(CO)_5Cr]_2InBr\}^{2-}$  (**1**), that can be isolated in good yield as its tetrabutylammonium salt. Similarly, the reaction of  $K_2[Cr(CO)_5]$  with  $TlCl_3$ , after metathesis with  $[Bu_4N]Hal$ , gives  $\{[(CO)_5Cr]_2TlHal\}^{2-}$  ( $Hal = Cl, Br, I$ ; **2a–c**) in yields of around 60%. X-ray analyses show trigonal planar coordination of the bridging elements, In (**1**) and Tl (**2**), in all products. Short In–Cr (266 pm, **1**) and Tl–Cr (268 pm, **2**) bond distances indicate substantial shortening by  $\pi$ -interactions. Compounds **1** and **2** thus extend the series of “inidene” complexes to compounds with third main group bridging elements.

### Zusammenfassung

Die Reaktion von  $K_2[Cr(CO)_5]$  mit  $InCl_3$  und  $[Bu_4N]Br$  führt zu  $\{[(CO)_5Cr]_2InBr\}^{2-}$  (**1**), das als Tetrabutylammoniumsalz in guten Ausbeuten kristallin erhalten wird. Die Reaktion von  $K_2[Cr(CO)_5]$  mit  $TlCl_3$  führt nach Metathese mit  $[Bu_4N]Hal$  in guten Ausbeuten zu  $\{[(CO)_5Cr]_2TlHal\}^{2-}$  ( $Hal = Cl, Br, I$ ; **2a–c**). Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß in allen Verbindungen **1** und **2** die Brückenelemente In bzw. Tl trigonal planar koordiniert sind. Kurze Bindungsabstände In–Cr (266 pm, **1**) bzw. Tl–Cr (268 pm, **2**) deuten auf eine merkliche Verkürzung durch  $\pi$ -Wechselwirkungen hin. Die Komplexe **1** und **2** erweitern damit die Reihe der “Iniden”-Komplexe auf Verbindungen mit Brückenelementen aus der dritten Hauptgruppe.

## 1. Resultate und Diskussion

Isoelektronische Verwandtschaftsbeziehungen gehören zu den bewährten Ordnungsprinzipien in der Chemie. “Iniden”-Komplexe  $[1^*] [(ML_n)_2ER]^{m-}$  (Abb. 1) illustrieren die Wirksamkeit dieses Prinzips in besonderer Weise: Waren zunächst nur die neutralen Verbindungen mit Zentralelementen der 5. Hauptgruppe bekannt [2], so konnten diesen später auch die kationischen isoelektronischen Analoga mit Schwefel [3], Selen und Tellur [4] sowie die anionischen Äquivalente mit Germanium [5], Zinn [6] und Blei [7] in den Brückenpositionen zur Seite gestellt werden [8].

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.

‡ Herrn Prof. Dr. h.c. mult. E.O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Allen diesen Verbindungen ist die trigonal planare Koordination der Hauptgruppen-Elemente gemeinsam, die zumindest für die schwereren dieser Elemente auch heute noch ungewöhnlich ist. Die relative Stabilität dieser Koordinationsform läßt sich zum Teil auf die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen d-Typ-Metallorbitalen und dem p-Orbital des  $sp^2$ -hybridisierten Hauptgruppenzentrums zurückführen [2,9]. Diese  $\pi$ -Wechselwirkung ist in den Verbindungsreihen mit Elementen der

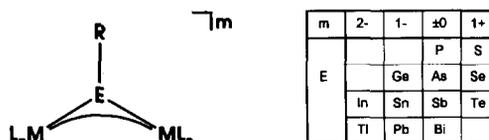


Abb. 1. “Iniden”-Komplexe: Isoelektronische Reihen ( $L_nM = 16$  Elektronen-Komplexfragment (z.B.  $(CO)_5Cr$ ,  $Cp(CO)_2Mn$ ); R = einbindiger Rest).

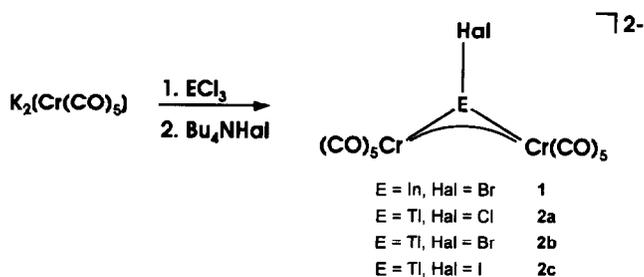


Abb. 2. Darstellung der Verbindungen 1, 2a–2c.

5. und 6. Hauptgruppe [2–4] außer an den entsprechenden Abstandsverkürzungen auch an intensiven  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich zu erkennen. Mit den weniger elektronegativen Brückenelementen der 4. Hauptgruppe sind diese  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge erwartungsgemäß kurzweilig verschoben, die entsprechenden Absorptionen liegen im UV-Bereich [5–7].

"Iniden"-Komplexe mit Zentralelementen der 3. Hauptgruppe lassen sich entsprechend Abb. 2 in guten Ausbeuten kristallin erhalten. Sie sind orangefarbene (1) bis rotorange (2a–c) Verbindungen. Die Thallium-Komplexe 2a–c zeigen übereinstimmend intensive UV-Banden um 317 nm (Tab. 2), die nach ihrer Extinktion als  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge mit starkem Charge-Transfer-Charakter gedeutet werden können.

Alle Verbindungen (1, 2a–2c) kristallisieren isotyp (Tab. 1) [10]. Charakteristisch an den einander jeweils entsprechenden Strukturen ist die trigonal planare Koordination des Hauptgruppenelements, die in Abb. 3 stellvertretend am Beispiel von 1 dargestellt ist.

Die Abweichungen einzelner Atome von der jeweils durch die Zentren Cr1, Cr2, E und Hal aufgespannten Ebene sind sehr klein (maximale Abweichungen in 1: 1.1, 2a: 2.9, 2b: 2.5, 2c: 2.4 pm). Die Cr–E–Cr-Winkel liegen zwischen 143.5 und 149.7° (Tab. 1). Sie sind, wie

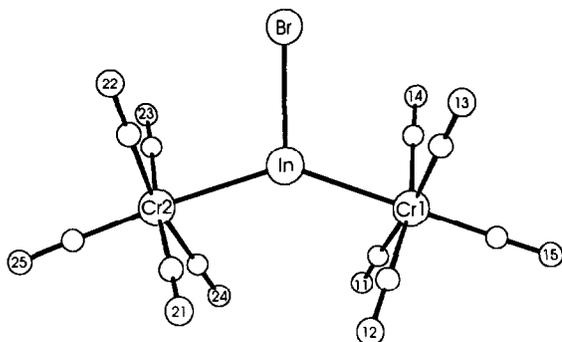
Abb. 3. Struktur von  $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{InBr}^{2-}$ , dem Dianion in 1. Die Sauerstoffatome tragen der Übersichtlichkeit halber nur die Indizes  $ij$ ; die C-Atome sind entsprechend den  $\text{O}_{ij}$ -Atomen desselben CO-Liganden indiziert.

TABELLE 1. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) in 1 und 2a–c

	1	2a	2b	2c
E–Hal	271.7(2)	274.5(3)	288.5(3)	303.7(2)
E–Cr1	266.1(2)	268.5(2)	268.2(3)	268.4(3)
E–Cr2	265.2(2)	268.5(2)	267.6(3)	267.2(3)
Hal–E–Cr1	108.8(1)	105.9(1)	106.6(1)	106.4(1)
Hal–E–Cr2	107.7(1)	104.4(1)	104.6(1)	105.2(1)
Cr1–E–Cr2	143.5(1)	149.6(1)	148.8(1)	148.4(1)

für "Iniden"-Komplexe üblich [2–9], deutlich größer als 120°. Während sich in den Element–Halogen-Abständen die unterschiedlichen Radien sowohl der Halogene als auch von Indium und Thallium widerspiegeln (Tab. 1), sind die Abstände In–Cr und Tl–Cr kaum verschieden. In der Reihe der Thalliumverbindungen 2a–2c ist der Tl–Cr-Abstand unabhängig von der Art des Halogensubstituenten. Die In–Cr-Abstände in 1 sind mit 266 pm erheblich kürzer als die entsprechenden Abstände in  $\{\text{InCl}[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2 \cdot \text{Py}\}$  (277 pm) [11]; dies ist zunächst nicht erstaunlich, da diese Verbindung vierfach koordiniertes In enthält. Bemerkenswert ist aber, daß sowohl die In–Cr- als auch die Tl–Cr-Abstände in 1, 2a–c deutlich kürzer sind als in den Verbindungen  $\text{E}[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_3$  (E = In: 280, E = Tl: 287 pm) [11,12]. Sieht man diese Bindungslängen als Abstände für E–Cr-Einfachbindungen an, dann belegen die Abstände in 1 und 2a–c die für "Iniden"-Komplexe als Folge der  $\pi$ -Wechselwirkung erwartete Verkürzung [13].

Ein gegenüber den Bindungslängen in 1 erheblich verkürzter In–Cr-Abstand (256 pm) wurde von Behrens *et al.* in der einkernigen Verbindung  $[(\text{CO})_5\text{CrInBr} \cdot \text{THF}]$  gefunden [14], in der Ligand  $[\text{InBr}(\text{THF})]$  als isoelektronisches Äquivalent eines Stannylens  $\text{R}_2\text{Sn}$  notwendig eine starke  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem Metall eingeht.

Abstände und Winkel in den Verbindungen 1 und 2 lassen daher eine Einordnung dieser Verbindungen in die Reihe der "Iniden"-Komplexe zu. Dies ist a priori nicht notwendig zu erwarten: Indium und Thallium sind elektropositiv, so daß auch eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den Komplexen 1 und 2 plausibel erschiene, bei der die negative Ladung der Dianionen 1 und 2 an den  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen lokalisiert wäre. Die für 1 und 2 beobachteten Abstände zeigen jedoch, daß die Ladungen wenigstens teilweise in E–Cr- $\pi$ -Bindungen, im Sinne des Bindungsmusters von "Iniden"-Komplexen, delokalisiert sind. Die Verbindungen 1 und 2 erweitern daher die Serie isoelektronischer Komplexe des "Iniden"-Typs auf nunmehr vier Hauptgruppen [15\*].

TABELLE 2. Analytische Daten der Verbindungen 1, 2a-c

	1	2a	2b	2c
IR ( $\nu(\text{CO})$ in THF) ( $\text{cm}^{-1}$ ):	2011w 1968s 1884sh	1982s 1968w 1906vs 1865sh	1982s 1970sh 1906vs 1868sh	1982s 1937sh 1906vs 1870sh
Summenformel:	$\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{O}_{10}\text{Br}_1\text{Cr}_2\text{In}_1\text{N}_2$	$\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{O}_{10}\text{Cl}_1\text{Cr}_2\text{N}_2\text{Tl}_1$	$\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{O}_{10}\text{Br}_1\text{Cr}_2\text{N}_2\text{Tl}_1$	$\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{O}_{10}\text{Cr}_2\text{I}_1\text{N}_2\text{Tl}_1$
Molmasse:	1063.76	1108.87	1153.32	1200.32
Schmp. ( $^{\circ}\text{C}$ ):	145–150 (Zers.)	125–130 (Zers.)	140–160 (Zers.)	130–135 (Zers.)
Analyse gef. (ber.) (%):	C: 45.58 (47.42) H: 6.89 (6.82) N: 2.74 (2.63)	C: 45.23 (45.49) H: 6.62 (6.53) N: 2.66 (2.53)	C: 43.85 (43.74) H: 6.39 (6.29) N: 2.48 (2.43)	C: 43.03 (42.03) H: 6.22 (6.05) N: 2.52 (2.33)
Farbe:	orange	rot-orange	rot-orange	rot-orange
UV/VIS in THF (nm), $\epsilon$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ):	313, $\epsilon = 9600$ 432, $\epsilon = 1600$	317, $\epsilon = 35000$ 387, $\epsilon = 10500$ 465, $\epsilon = 3000$	318, $\epsilon = 32000$ 387, $\epsilon = 6800$ 468, $\epsilon = 2700$	317, $\epsilon = 30000$ 390, $\epsilon = 6000$ 470, $\epsilon = 1600$

## 2. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in Schlenk-Arbeits-technik unter Argon als Schutzgas in frisch absolutierten und destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. NMR-Spektren: Bruker AC 200;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $^1\text{H}$ : 200.13 MHz, interner Standard durch Lösungsmittel jeweils rel. TMS extern: Aceton- $d_6$ ;  $\delta = 2.04$ ; Abkürzung: b breit. IR-Spektren: FT-IR-Spektrometer IFS 66 der Fa. Bruker; Lösungen in Küvetten mit  $\text{CaF}_2$ -Fenstern; Abkürzung: w schwach, s stark, sh Schulter, vs sehr stark. CH-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg; CHN-Analysator der Fa. Heraeus. UV/VIS-Spektren: UV/VIS/NIR Spektrophotometer Lambda 9 der Fa. Perkin-Elmer; Küvetten mit 0.2 cm Schichtdicke, Typ Hellma 110 suprasil. Massenspektren: Finnigan MAT 8200, SS 300 Datensystem, Direkt-einlaßsystem. Unter FD-Bedingungen konnten keine Molekülpeaks gefunden werden.

### 2.1. Darstellung von 1, 2a-c

Zu einer Suspension von 540 mg (4 mmol)  $\text{KC}_8$  in 15 ml THF werden bei  $-70^{\circ}\text{C}$  440 mg (2 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  auf einmal zugegeben. Die schmutzig grüne Suspension des entstehenden  $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$  [16] wird bei  $-70^{\circ}\text{C}$  mit 1 mmol  $\text{ECl}_3$  ( $\text{E} = \text{In}, \text{Tl}$ ) versetzt. Man erwärmt unter Rühren innerhalb 30 min auf Raumtemperatur; die Suspension nimmt dabei eine orange bzw. braune Farbe an. Nach weiteren 20 min werden 2 mmol des entsprechenden Tetrabutylammoniumhalogenids zugesetzt; die Mischung wird weitere 14 h gerührt. Danach dekantiert man vom Feststoff ab, filtriert über 2 cm Kieselgur/THF, wäscht den schwarzen Rückstand (Graphit) zweimal mit je 10 ml THF und

engt die vereinigten Filtrate (orange für  $\text{E} = \text{In}$  bzw. rot-orange für  $\text{E} = \text{Tl}$ ) im Ölpumpenvakuum bei  $20^{\circ}\text{C}$  auf 5 ml ein. Die so erhaltene Lösung wird zu gleichen Teilen auf drei Reagenzgläser ( $\varnothing = 1 \text{ cm}$ ) verteilt, die in ein Schlenkrohr (250 ml) eingebracht sind. Das Schlenkrohr wird mit 50 ml einer 1:10-Mischung Diethylether/Petrolether (40/60) beschickt und bei  $0^{\circ}\text{C}$  erschütterungsfrei stehen gelassen. In vier Tagen diffundiert das Lösungsmittelgemisch über den Gasraum in die THF-Lösung; die Salze 1, 2a-c fallen dabei in kristalliner Form aus. Die Ausbeuten der kristallinen, analysenreinen Verbindungen liegen in allen Fällen bei ca. 60%. Die Kristalle der Indium Verbindung 1 zerfallen sich an der Luft innerhalb weniger Minuten; die Thallium-Verbindung 2a-c sind unter diesen Bedingungen auch nach 60 min kaum zersetzt. Alle  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen nur die Signale der Tetrabutylammonium-Kationen (3.48 (b, 8H), 1.80 (b, 8H), 1.42 (b, 8H), 0.97 (b, 12H)). Die übrigen analytischen Daten enthält Tab. 2.

### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors im Hause danken wir für die Mühe bei der Durchführung der Elementaranalysen.

### Literatur und Bemerkungen

- 1 Der Terminus "iniden" wird im folgenden anstelle der IUPAC-Bezeichnung "andiyl" verwendet.

- 2 G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585; G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406; G. Huttner und H. Lang, *Organometallic  $\pi$  Systems*, in H.W. Roesky (Hrsg.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 409.
- 3 H. Braunwarth, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 731; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 698.
- 4 H. Braunwarth, P. Lau, G. Huttner, M. Minelli, D. Günauer, L. Zsolnai, I. Jibril und K. Evertz, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 383; P. Lau, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.*, 46 (1991) 719; P. Lau, H. Braunwarth, G. Huttner, D. Günauer, K. Evertz, W. Imhof, C. Emmerich und L. Zsolnai, *Organometallics*, 10 (1991) 3861.
- 5 B. Schiemenz und G. Huttner, unveröffentlicht.
- 6 F. Ettel, G. Huttner, L. Zsolnai und C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) 71.
- 7 F. Ettel, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1525; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1496.
- 8 Die offensichtliche leere obere linke Ecke in Abb. 1 bedeutet nicht, daß entsprechende Verbindungen mit den Elementen Aluminium, Gallium bzw. Silicium nicht darstellbar sind. Entsprechende Arbeiten sind nach unseren Kenntnissen bisher nicht durchgeführt worden.
- 9 G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 455; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 434.
- 10 Röntgenstrukturanalyse: Messung auf Siemens (Nicolet) R3m/V-Diffraktometer, Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung mit einer Kombination der Programme SHELX-76 (G. Sheldrick, University of Cambridge 1976) und SHELXTL-PLUS (G. Sheldrick, Universität Göttingen 1988). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57219, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 1: Monoklin, C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>10</sub>BrCr<sub>2</sub>InN<sub>2</sub>, Molmasse 1063.76, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14), Z = 4, a = 2220.6(6), b = 1106.9(4), c = 2085.2(7) pm;  $\beta$  = 85.89(3)°; V = 5112(5) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, T = 213 K, 2 $\theta$ -Bereich 2° ≤ 2 $\theta$  ≤ 45°; Scan-Geschwindigkeit (° min<sup>-1</sup>) 2.3 ≤  $\omega$  ≤ 29.3; 6688 unabhängige Reflexe, 4560 beobachtete Reflexe (I ≥ 2 $\sigma$ ), 413 verfeinerte Parameter, R<sub>1</sub> = 5.18%, R<sub>2</sub> = 4.66%.
- 2a: Monoklin, C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>10</sub>ClCr<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Tl, Molmasse 1108.87, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14), Z = 4, a = 2213.8(13), b = 1109.7(5), c = 2066.1(7) pm;  $\beta$  = 86.06(3)°; V = 5063(4) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, T = 208 K, 2 $\theta$ -Bereich 2° ≤ 2 $\theta$  ≤ 42°; Scan-Geschwindigkeit (° min<sup>-1</sup>) 2.8 ≤  $\omega$  ≤ 29.3; 5431 unabhängige Reflexe, 4391 beobachtete Reflexe (I ≥ 2 $\sigma$ ), 619 verfeinerte Parameter, R<sub>1</sub> = 3.67%, R<sub>2</sub> = 3.26%.
- 2b: Monoklin, C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>10</sub>BrCr<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Tl, Molmasse 1153.32, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14), Z = 4, a = 2207.0(16), b = 1109.1(4), c = 2069.3(13) pm;  $\beta$  = 86.34(5)°; V = 5054(5) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, T = 161 K, 2 $\theta$ -Bereich 2° ≤ 2 $\theta$  ≤ 42°; Scan-Geschwindigkeit (° min<sup>-1</sup>) 3.2 ≤  $\omega$  ≤ 29.3; 5405 unabhängige Reflexe, 4254 beobachtete Reflexe (I ≥ 2 $\sigma$ ), 613 verfeinerte Parameter, R<sub>1</sub> = 4.35%, R<sub>2</sub> = 3.76%.
- 2c: Monoklin, C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>10</sub>Cr<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Tl, Molmasse 1200.32, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14), Z = 4, a = 2208.6(13), b = 1111.9(5), c = 2105.5(13) pm;  $\beta$  = 85.84(5)°; V = 5155(4) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, T = 208 K, 2 $\theta$ -Bereich 2° ≤ 2 $\theta$  ≤ 44°; Scan-Geschwindigkeit (° min<sup>-1</sup>) 2.5 ≤  $\omega$  ≤ 29.3; 6290 unabhängige Reflexe, 4948 beobachtete Reflexe (I ≥ 2 $\sigma$ ), 492 verfeinerte Parameter, R<sub>1</sub> = 6.0%, R<sub>2</sub> = 5.5%.
- 11 L.M. Clarkson, W. Clegg, D.C.R. Hockless, N.C. Norman, L.J. Farrugia, S.G. Bott und J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 2241.
- 12 L.M. Clarkson, W. Clegg, D.C.R. Hockless, N.C. Norman und T.B. Marder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 2229.
- 13 Im Komplex [In(Fe(CO)<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> findet man dagegen relativ kurze (263 pm) In-Fe-Abstände: G. Albano, M. Cane, M.C. Iapalucci, G. Longoni und M. Monari, *J. Organomet. Chem.*, 40 (1991) C9.
- 14 H. Behrens, M. Moll, E. Sixtus und G. Thiele, *Z. Naturforsch., Teil B*, 32 (1977) 1109.
- 15 Die formal isoelektronische Verbindung BrIn(Mn(CO)<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bildet im Festkörper Dimere: H.-J. Haupt, W. Wolfes und H. Preut, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2920. Der ungesättigte Charakter des Indiums wird hier durch die Bildung von Br-In-Br-Brücken aufgehoben.
- 16 M.A. Schwindt, T. Lejon und L.S. Hegedus, *Organometallics*, 9 (1990) 2814.