

Über Organometallkomplexe, X\*  
**Über Dimethylindium-carboxylate**

On Organometal-complexes, X\*  
 On Dimethylindium-carboxylates

WERNER LINDEL und FRIEDO HUBER

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund

(Z. Naturforsch. **28b**, 517-518 [1973];  
 eingegangen am 15. März 1973)

Preparation, organoindium carboxylates, methylindium carboxylates, structure, carboxylic acids

Im Rahmen von Untersuchungen über Organometallcarboxylate haben wir eine Reihe von Dimethylindium-carboxylaten gewonnen, über die wir – veranlaßt durch die soeben veröffentlichte Strukturuntersuchung an  $\text{me}_2\text{InOOCCH}_3^1$  ( $\text{me} = \text{CH}_3$ ) – nachfolgend berichten. Die Darstellung von  $\text{me}_2\text{InOOCCH}_3$  war vor einiger Zeit, jedoch ohne nähere Charakterisierung der Substanz, beschrieben worden<sup>2</sup>.

Die in Tab. I aufgeführten Verbindungen  $\text{me}_2\text{InX}$  ( $\text{X} = \text{Carboxylat}$ ), farblose, an Luft handhabbare, in organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Pulver oder Kristalle ( $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ ), stellten wir durch Umsetzung von  $\text{me}_3\text{In}$  mit molarer Mengen der entsprechenden Carbonsäuren  $\text{HX}$  in  $\text{et}_2\text{O}^2$  ( $\text{et} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) bei Raumtemperatur her. Auch mit einem etwa 30-proz. Säureüberschuß entstanden die gleichen Produkte in guten bis fast quantitativen Ausbeuten; eine Weiterreaktion zu  $\text{meInX}_2$  trat dabei nicht ein. Die aus der Ätherlösung ausgefallenen Verbindungen waren rein; weitere Reinigungsoperationen<sup>2</sup> waren nicht erforderlich.

Die Carboxylatgruppen waren laut IR-Spektren nicht einzähnig gebunden. In den Massenspektren aller dargestellten Verbindungen, die jeweils das gleiche Fragmentierungsschema zeigten, traten neben den Peaks der monomeren Einheiten zwei kleine – den Bruchstücken  $\text{me}_3\text{In}_2\text{X}_2^+$  und  $\text{me}_4\text{In}_2\text{X}^+$  zuzuordnende – Peaks dimerer Einheiten auf. Die weitgehende Ähnlichkeit dieser und weiterer Eigenschaften lassen darauf schließen, daß alle dargestellten Carboxylate  $\text{me}_2\text{InX}$  eine dem Acetat analoge, über die Carboxylatgruppe verknüpfte kettenartige Struktur mit 6-fach koordiniertem  $\text{In}^1$

aufweisen, wie sie übrigens in vergleichbarer Weise auch in  $\text{et}_2\text{InOOCCH}_3^3$  nachgewiesen wurde.

Lösungen von  $\text{me}_2\text{InX}$  in  $\text{CHCl}_3$  ( $\text{X} \neq \text{HCOO}$ ;  $\text{me}_2\text{InOOCCH}_3$  ist in  $\text{CHCl}_3$  wie in anderen Lösungsmitteln praktisch unlöslich) zeigten erhöhte Molgewichte (vgl. Tab. I); abgesehen von  $\text{me}_2\text{InOOCCH}(\text{CH}_3)_2$ , wurde jeweils das Molgewicht des Dimeren gemessen. Das Polymere selbst ist offenbar unlöslich, vermag aber nach diesen Ergebnissen in gewissem Umfang Bruchstücke abzuspalten; dabei erscheint es verständlich, daß im nicht koordinierenden  $\text{CHCl}_3$  keine monomeren, sondern dimere Einheiten auftreten. Auch die relativ leichte Sublimierbarkeit von  $\text{me}_2\text{InX}$  mag mit der Möglichkeit der Abspaltung Dimerer, wie sie an  $\text{me}_2\text{GaOOCCH}_3$  in der Gasphase nachgewiesen wurden<sup>4</sup>, zusammenhängen.

Alle Verbindungen  $\text{me}_2\text{InX}$  zersetzten sich ohne zu schmelzen (Zers.-P. vgl. Tab. I). Aus den TG-Kurven ließen sich keine eindeutigen Zersetzungsabläufe ableiten; als Endprodukt hinterblieb  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Bei Versuchen, Komplexe von  $\text{me}_2\text{InX}$  mit 1.10-Phenanthrolin bzw. 2.2'-Dipyridyl darzustellen, lösten sich die in abs.  $\text{CHCl}_3$  oder  $\text{et}_2\text{O}$  suspendierten Carboxylate  $\text{me}_2\text{InX}$  bei Zugabe des Donors (Molverhältnis 1:3; Reaktiontemp. 55 °C bzw. Sdp. von  $\text{et}_2\text{O}$ ) auf; beim Einengen fielen jedoch nur uneinheitliche Produkte aus, deren Analysenwerte von Versuch zu Versuch schwankten. Die Bereitschaft des In zur Bindung von Donormolekülen über die mit den verbrückenden Carboxylatliganden erreichte Koordination hinaus erscheint im Vergleich zu den entsprechenden  $\text{me}_2\text{In}$ -Halogeniden vermindert; dies kann auf die hohe Basizität der Carboxylatanionen zurückgeführt werden und findet eine Parallele in der im Vergleich zu Indium(III)-halogeniden stark verminderten Akzeptorneigung des In in Indium(III)-carboxylaten<sup>5</sup>. Eine weitere Ursache für das Mißlingen der Komplexbildungsversuche ist in Redistributionsreaktionen zu sehen. So trat im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Lösungen des  $\text{me}_2\text{InOOCCH}_3$  in  $\text{CDCl}_3$  bei 55 °C neben den anfänglich ausschließlich vorhandenen beiden Signalen ( $\delta$  [ $\text{CH}_3\text{-In}$ ] = 3;  $\delta$  [ $\text{CH}_3\text{-C}$ ] = 125 Hz; gegen TMS; 37 °C; 60 MHz) ein neues Signal mit zunehmender Intensität bei 13 Hz auf.

Gezielte Versuche,  $\text{meInX}_2$  durch Umsetzung von  $\text{me}_3\text{In}$  bzw.  $\text{me}_2\text{InX}$  mit Carbonsäuren im Molverhältnis 1:2 bzw. 1:1 in der Wärme in THF darzustellen, führten in allen Fällen, und zwar vermutlich ebenfalls auf Grund von Redistributionsreaktionen, nur zu sehr hydrolyseempfindlichen Substanzgemischen uneinheitlicher Zusammensetzung.

\* IX. Mitt.: H.-J. HAUPT u. F. HUBER, Z. Naturforsch. **27b**, 724 [1972].

Abkürzungen: me = Methyl, et = Äthyl, X = Carboxylat (im Text aufgeführt).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. HUBER, Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund, D-4600 Dortmund-Hombruch, Postfach 500.

### Experimentelles

*Darstellung von  $\text{me}_2\text{InX}$ .* Zu 10 bzw. 7,6 mMol  $2\text{me}_2\text{In}\cdot\text{et}_2\text{O}$  wurden 10 mMol HX, gelöst in je ca. 25 ml trockenem, argongesättigtem  $\text{et}_2\text{O}$ , bei

Tab. I. Dimethylindium-carboxylate  $(\text{CH}_3)_2\text{InX}$  – Darstellung, Analysenwerte.

X = RCOO R	HX <sup>1</sup> [g]	Ausbeute		Analysenwerte			Zers. <sup>2</sup> [°C]	L. <sup>3</sup> g/l CHCl <sub>3</sub>	Mol. <sup>4</sup> Gew.
		[g]	[%]	[%In]	[%C]	[%H]			
H	a. 0,46	1,85	97	Gef. 60,51	19,05	3,75	168	unl.	–
	b. 0,46	1,44	99	Gef. 60,49	19,08	3,77			
				Ber. 60,46	18,97	3,72			
CH <sub>3</sub>	a. 0,60	1,98	97	Gef. 56,38	23,61	4,46	163	2,25	406±4 (407,9)
	b. 0,60	1,55	97	Gef. 56,23	23,56	4,51			
				Ber. 56,30	23,56	4,45			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	a. 0,74	1,86	86	Gef. 52,41	26,78	5,04	143	4,8	436±5 (435,9)
	b. 0,74	1,44	87	Gef. 52,67	27,38	4,99			
				Ber. 52,68	27,55	5,09			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	a. 0,88	1,72	74	Gef. 49,61	31,18	5,66	138	1,4	ca. 700 <sup>5</sup>
	b. 0,88	1,28	73	Gef. 49,56	31,20	5,71			
				Ber. 49,49	31,07	5,65			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	a. 1,02	2,41	98	Gef. 46,55	34,01	6,05	174	3,16	490±8 (492,0)
	b. 1,02	1,83	98	Gef. 46,66	33,93	6,04			
				Ber. 46,67	34,18	6,15			

1 Umsetzung von  $\text{me}_3\text{In}$  mit HX im Molverhältnis a. 1:1 [10 mMol (= 1,97 g  $2\text{me}_3\text{In}\cdot\text{et}_2\text{O}$ ): 10 mMol HX], b. 0,76:1 [7,6 mMol (= 1,50 g  $2\text{me}_3\text{In}\cdot\text{et}_2\text{O}$ ): 10 mMol HX].

2 DTA-Werte (Mettler-Thermoanalyzer; 5,3 l Luft/min, 750 Torr, 4 °C/min; Einwaagen ca. 50 mg).

3 Löslichkeit bei 35 °C in  $\text{HCl}_3$  (X =  $\text{CH}_3\text{COO}$  : 40 °C).

4 Osmometrisch bei 37 °C in  $\text{CHCl}_3$ ; Wert in Klammern ber. für das Dimere.

5 Nicht konstanter Anfangswert; ber. für das Trimere: 696,0.

Raumtemperatur unter Ar langsam zugetropft, wobei sich  $\text{CH}_4$  entwickelte; danach wurde noch einige Min. gerührt, nach 1 Stde. Stehen abgesaugt (an Luft) und das Produkt im Vakuum von Resten  $\text{et}_2\text{O}$  befreit (vgl. auch Tab. I).

IR-(Raman-) Banden von  $\text{me}_2\text{InX}$ : X = HCOO,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$ : a.  $\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}$  ( $\text{CO}_2$ ): 1567/1321, 1530/1448, 1530/1445, 1513/1432, 1503/1430; b.  $\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}$  ( $\text{InC}_2$ ): 537(540)/493(496), 552(550)/496(497), 546(545)/493(495), 548(546)/492(497), 552(550)/494(495). (Nujol-Verreibung).

Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für finanzielle Unterstützung.

<sup>1</sup> F. W. B. EINSTEIN, M. M. GILBERT u. D. G. TUCK, J. chem. Soc. [Dalton] 1973, 248.

<sup>2</sup> H. C. CLARK u. A. L. PICKARD, J. organomet. Chem. 8, 427 [1967].

<sup>3</sup> H.-D. HAUSEN, J. organomet. Chem. 39, C 37 [1972].

<sup>4</sup> G. E. COATES u. R. G. HAYTER, J. chem. Soc. [London] 1953, 2519.

<sup>5</sup> J. J. HABEED u. D. G. TUCK, J. chem. Soc. [Dalton] 1973, 243; W. LINDEL u. F. HUBER, unveröffentlicht.