Synthese von Stickstoff- und Chlor-verbrückten Indiumorganen.

Die Kristallstrukturen von $[\text{Mes}(\text{Cl})\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $\{i\text{-Pr}_2\text{In}[\text{N}(\text{H})t\text{-Bu}]_2\text{In}(\text{Cl})i\text{-Pr}\}$

Synthesis of Nitrogen- and Chloro-Bridged Organoindium Compounds.

The Crystal Structures of $[\text{Mes}(\text{Cl})\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ and $\{i\text{-Pr}_2\text{In}[\text{N}(\text{H})t\text{-Bu}]_2\text{In}(\text{Cl})i\text{-Pr}\}$

Bernhard Neumüller

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **46b**, 753–761 (1991); eingegangen am 16. November 1990

Alkyl(Aryl)chloroindium Amides, Isomers, Crystal Structure

$[(\text{PhCH}_2)_2\text{InN}(\text{H})t\text{-Bu}]_2$ (**3**) and $[\text{PhCH}_2(\text{Cl})\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**4**) have been prepared by the reaction of $(\text{PhCH}_2)_2\text{InCl}$ with $\text{LiN}(\text{H})t\text{-Bu}$ and of $\text{PhCH}_2\text{InCl}_2$ with $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, respectively. **3** could be isolated in two isomers, while **4** forms only one chloro-bridged isomer in solution and in the solid state. The possibility of a chloro-bridged alkyl(aryl)chloroindium amide is also realized in $[\text{Mes}(\text{Cl})\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**2**), as shown by X-ray analysis. The reaction of a 1:1-mixture of $i\text{-Pr}_2\text{InCl}/i\text{-PrInCl}_2$ with $\text{LiN}(\text{H})t\text{-Bu}$ leads to all three possible compounds: $[i\text{-Pr}(\text{Cl})\text{InN}(\text{H})t\text{-Bu}]_2$ (**1**), $\{i\text{-Pr}_2\text{In}[\text{N}(\text{H})t\text{-Bu}]_2\text{In}(\text{Cl})i\text{-Pr}\}$ (**5**), and $[i\text{-Pr}_2\text{InN}(\text{H})t\text{-Bu}]_2$ (**6**). Two isomers of the new compound **5** are detectable in solution. The crystal structure has been determined for the less sterically hindered isomer **5a**, which forms hydrogen-bridged (Cl–H–N-bridge) infinite chains along the *c*-axis.

1. Einleitung

Kürzlich wurde die Darstellung von $[i\text{-Pr}(\text{Cl})\text{InN}(\text{H})t\text{-Bu}]_2$ (**1**) und $[\text{Mes}(\text{Cl})\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**2**) beschrieben [1]. **1** wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert, während auf die Struktur von **2** nur mittels der Daten von IR- und RE-Spektren geschlossen werden konnte. Eine Kristallstrukturanalyse von **2** läßt nun eine ausführlichere Diskussion der Bildung von Verbindungen des Typs $[\text{R}(\text{Cl})\text{InNR}'_2]_2$ zu. Weitere wichtige Hinweise liefern die nachfolgend aufgezählten neu synthetisierten Verbindungen $[(\text{PhCH}_2)_2\text{InN}(\text{H})t\text{-Bu}]_2$ (**3**), $[\text{PhCH}_2(\text{Cl})\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**4**) und $\{i\text{-Pr}_2\text{In}[\text{N}(\text{H})t\text{-Bu}]_2\text{In}(\text{Cl})i\text{-Pr}\}$ (**5**).

2. Synthese und Charakterisierung von $[(\text{PhCH}_2)_2\text{InN}(\text{H})t\text{-Bu}]_2$ (**3**), $[\text{PhCH}_2(\text{Cl})\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**4**) und $\{i\text{-Pr}_2\text{In}[\text{N}(\text{H})t\text{-Bu}]_2\text{In}(\text{Cl})i\text{-Pr}\}$ (**5**)

Einwirkung von Alkalimetallamiden auf etherische Lösungen von Alkyl(Aryl)indiumdichloriden bzw. Dialkylindiumchloriden führt in glatter Reaktion zu den entsprechenden Amiden [1, 2, 20] (Gl. (1)).

1: $\text{R}^1 = i\text{-Pr}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$, $\text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = t\text{-Bu}$, $\text{M} = \text{Li}$ [1]

2: $\text{R}^1 = \text{Mes}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{SiMe}_3$, $\text{M} = \text{Na}$ [1]

3: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = t\text{-Bu}$, $\text{M} = \text{Li}$

4: $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{SiMe}_3$, $\text{M} = \text{Na}$ ($\text{Mes} \equiv 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$)

Bei **1–4** handelt es sich um hydrolyseempfindliche, in Toluol oder *n*-Pentan lösliche farblose Festkörper. Eine genaue NMR-spektroskopische Untersuchung der Mutterlauge von **1** ergab die Existenz von geringen Mengen einer zweiten Verbindung, wobei es sich nicht um ein Isomeres von **1** handeln konnte. Der Verdacht lag nahe, daß Spuren von $i\text{-Pr}_2\text{InCl}$ eine Rolle bei der Bildung des unbekannten Produktes spielen könnten.

Wenn $i\text{-Pr}_3\text{In}$ in der in Gl. (2) gezeigten Weise mit InCl_3 umgesetzt wird, erhält man, wie ein ^1H -NMR-Spektrum der Mischung ergab, eine äquimolare Mischung aus $i\text{-Pr}_2\text{InCl}$ und $i\text{-PrInCl}_2$, aber kein $i\text{-Pr}_2\text{In}(\text{Cl})_2\text{In}(\text{Cl})i\text{-Pr}$.

Durch Reaktion von $i\text{-Pr}_2\text{InCl}/i\text{-PrInCl}_2$ mit $\text{LiN(H)}t\text{-Bu}$ können alle drei denkbaren Indium-Stickstoff-Vierring-Heterocyclen erzeugt werden (Gl. (3)). **5** fällt aus statistischen Gründen in ungefähr der doppelt molaren Menge wie **1** und **6** an.

Die Löslichkeit von **1**, **5** und **6** in *n*-Pentan steigt mit zunehmender Anzahl der Alkylgruppen. Daher ist eine fraktionierte Kristallisation zur teilweisen Trennung der Verbindungen möglich. **1** kann völlig rein gewonnen werden, während **5** noch geringe Mengen an **1** enthält. Eine saubere Abtrennung von **6** ist auf diese Weise nicht möglich. **5** fällt in zwei Isomeren an. Das Verhältnis des sterisch günstigeren **5a** gegenüber **5b/5c** beträgt *ca.* 2:1 (vgl. Abb. 1).

Abb. 1. Mögliche Stereoisomere von **5**.

Mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ist es möglich, **5a** und **5b/c** zu identifizieren. Allerdings kann nicht entschieden werden, ob **5b** oder **5c** vorliegt. Das räumlich günstiger angeordnete **5b** erscheint wahrscheinlicher.

Daß das Argument einer möglichst idealen sterischen Anordnung nicht immer heranzuziehen ist, zeigt die Untersuchung von $[(\text{PhCH}_2)_2\text{InN(H)}t\text{-Bu}]_2$ (**3**), das man nach Gl. (1) erhält. Im ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung des Rohproduktes von **3** werden die Signale der beiden denkbaren viergliedrigen Ringisomere beobachtet (vgl. Abb. 2), doch beträgt das Verhältnis **3a:3b** *ca.* 1:2,5. Durch Umkristallisation in *n*-Pentan kann das thermody-

Abb. 2. Mögliche Stereoisomere von **3** und **4** (es sind nur die sterisch günstigsten aufgezeigt).

namisch stabilere Isomere **3a** gegenüber dem nur kinetisch stabilisierten Produkt **3b** angereichert werden. **3a** ist aufgrund seiner diastereotopen Methylenprotonen (AB-Spinsystem: $\delta_A = 2,28$; $\delta_B = 2,08$ ppm; $^2J(\text{HH}) = 11,1$ Hz) sehr leicht von **3b** (geometrisch verschiedene Methylenprotonen: 2,37; 1,94 ppm) zu unterscheiden.

Den IR- und RE-Spektren von **3a/b** und **5a/b** sind die charakteristischen Absorptionen und Emissionen zu entnehmen, die auftreten, wenn ein In-N-Vierring-Gerüst vorliegt (vgl. Tab. I). Die Daten von **4** sprechen aber für einen viergliedrigen In-Cl-Ring, d. h. für **4a** (vgl. Abb. 2). Werte von 244 bzw. 217 cm^{-1} (IR) und 250 bzw. 212 cm^{-1} sind typisch für In-Cl-Brücken(Ring)-Schwingungen [4]. Daß bei Anwesenheit der wenig basischen $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe eine Chloro-Brücke gegenüber einer N-Brücke vorgezogen wird, beweist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **2**.

Interessant in **5a/b** sind die relativ intensiven N-H-Valenzschwingungen (IR: 3215, 3250 cm^{-1} ; RE: 3212, 3249 cm^{-1}) verglichen mit denen in **3a/b** (IR: 3227, 3240 cm^{-1} ; RE: 3223, 3240 cm^{-1}). Schwache Wasserstoffbrücken-Bindungen können dafür als Ursache benannt werden. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **5a** unterstützen dieses Argument.

Massenspektrometrische Untersuchungen an **3–5** zeigen, daß das In_2N_2 -Vierringgerüst generell stärker belastbar ist als ein In_2Cl_2 -Gerüst (vgl. Tab. II) [1]. Von **3** und **5** wird jeweils der Molpeak

Verb.	$\nu\text{InN}(\text{Cl})$, Ring IR	RE	$\nu\text{InC}(\text{N}, \text{Cl})$, terminal IR	RE
3a/b	InN 556 m 546 m 538 m	551 m 530 w	InC 433 m 444 m 463 m	436 m 468 w
4a^b	InCl 244 w-m 217 w-m	250 w 212 w	InC 445 m 618 m 629 m-w	439 m, br 633 w, br
5a/b^c	InN 570 s 538 m	577 vw 541 vw	InC 485 m 465 m InCl 250 m	481 s 467 s 259 m

Tab. I. Ausgewählte IR- und RE-Daten (cm^{-1}) von **3–5^a**.

^a IR: Verreibung in Nujol, RE: kristallin;
^b Strukturvorschlag, wahrscheinlich C_i -Symmetrie; ^c **5b**: Strukturvorschlag.

gefunden, während bei **4** nur Fragmente des Gesamtmoleküls beobachtet werden.

3. Kristallstrukturanalysen von $[\text{Mes}(\text{Cl})\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**2**) und $\{i\text{-Pr}_2\text{In}[\text{N}(\text{H})t\text{-Bu}]_2\text{In}(\text{Cl})i\text{-Pr}\}$ (**5a**)

Tab. IV enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen, die Tabn. VII und VIII die Bindungsabstände und -winkel, die Tabn. V und VI die Atomkoordinaten*.

In Tab. III werden Vergleichsdaten von indiumorganischen Verbindungen aufgeführt (weitere Werte können Lit. [1–3] entnommen werden).

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55132, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Verb.	m/e	rel. Int. (70 eV)	Fragment
3	738	2,81	M^+
	681	4,92	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$
	647	54,31	$(\text{M}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$
	465	38,28	$(\text{M}-3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$
	374	16,45	$[\text{In}_2(\text{NHC}_4\text{H}_9)_2]^+$
	302	50,22	$[\text{In}_3(\text{NHC}_4\text{H}_9)]^+$
	115	74,03	$(\text{In})^+$
	91	100	$(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$
4	434	3,99	$\{\text{M}-\text{In}(\text{Cl})\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\}^+$
	366	2,06	$(\text{M}/2-\text{Cl})^+$
	310	15,05	$(\text{M}/2-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$
	275	10,61	$\{\text{InN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}^+$
	265	4,68	$(\text{In}_2\text{Cl})^+$
	206	20,09	$(\text{InCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$
	115	46,75	$(\text{In})^+$
	91	100	$(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$
5	538	3,22	M^+
	503	3,94	$(\text{M}-\text{Cl})^+$
	495	69,12	$(\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7)^+$
	466	34,52	$(\text{M}-\text{NHC}_4\text{H}_9)^+$
	302	3,94	$(\text{In}_2\text{NHC}_4\text{H}_9)^+$
	115	100	$(\text{In})^+$

Tab. II. Auszüge aus den EI-Massenspektren von **3–5** (rel. Int. in %).

Tab. III. Vergleich wichtiger Atomabstände in indiumorganischen Verbindungen.

Verbindung	In–C	In–N	In–Cl	In···In ^a	Lit.
[Mes(Cl)InN(SiMe ₃) ₂] ₂ (2)	211(1) 208(1)	201,8(9) ^b 202,2(9) ^b	256,7(3) ^c 257,1(3) ^c 260,4(3) ^c 261,3(3) ^c	387,2(2)	
{ <i>i</i> -Pr ₂ In[N(H) <i>t</i> -Bu] ₂ In(Cl) <i>i</i> -Pr} (5a)	208(3) 217(2) 220(2)	219,6(9) ^c 221(1) ^c 225(1) ^c 226(1) ^c	242,1(6) ^b	331,8(1)	
[<i>i</i> -Pr(Cl)InN(H) <i>t</i> -Bu] ₂ (1)	216,6(9)	218,3(7) ^c 218,7(6) ^c	242,9(2) ^b	316,3(1)	[1]
[<i>i</i> -Pr ₂ InN(H) <i>t</i> -Bu] ₂ (6)	219,0(5) 218,5(6)	223,4(4) ^c		334,2(1)	[2]
[Me ₂ InN(SiMe ₃) ₂]	216,1(6) 216,3(6)	230,4(5) ^c 230,5(5) ^c			[5]
(Ph ₃ PNInCl ₂) ₂ · 2 HC(O)NMe ₂		211,2(4) ^c 217,9(4) ^c	238,0(1) ^b 240,8(2) ^b	323,3(1)	[9]
[(Me ₃ Si) ₃ ClInCl ₂ (μ-Cl)Li(THF) ₃]	217(2)		236,7(7) ^b 238,9(6) ^b 243,2(6) ^c		[10]
MeInCl ₂	205,2(9)		238,4(1) ^b 240,0(1) ^c 320,3(2) ^c 379,9(3) ^c		[11]
{Me[2,6-(Et ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]InCl}	216,0(5) 215,6(4)	260,3(3) ^c 260,7(3) ^c	237,7(1) ^b		[12]
(Mes ₂ InCl) ₂	214,6(9) 217(1)		258,4(3) ^c 258,5(3) ^c		[6]

^a Im Vierringsystem; ^b terminales Atom; ^c verbrückendes Atom.Tab. IV. Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von **2** und **5a**.

	2	5a
Formel; Molmasse	C ₃₀ H ₅₈ In ₂ Cl ₂ N ₂ Si ₄ ; 859,69	C ₁₇ H ₄₁ ClIn ₂ N ₂ ; 538,92
Kritallabmessungen	0,2 mm × 0,4 mm × 0,1 mm <i>a</i> = 2232,3(4) pm; <i>b</i> = 893,3(3) pm; <i>c</i> = 2072,0(3) pm; β = 98,57(1)°	0,2 mm × 0,08 mm × 0,63 mm <i>a</i> = 928,2(3) pm; <i>b</i> = 2139,6(9) pm; <i>c</i> = 1232(1) pm; β = 101,40(3)°
Zellvolumen (pm ³)	4085(2) · 10 ⁶	2397(5) · 10 ⁶
Raumgruppe		monoklin, P2 ₁ /c (Nr. 14 [13])
Z		4
d _{rönt} (g/cm ³)	1,408	1,498
Meßtemperatur (K)		193
	numerische Absorptionskorrektur;	
μ(MoK _α , cm ⁻¹)	12,92	18,85
F(000)	1760	1088
Meßbereich	4 ≤ 2θ ≤ 46	4 ≤ 2θ ≤ 48
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	–24 ≤ <i>h</i> ≤ 24; 0 ≤ <i>k</i> ≤ 9 0 ≤ <i>l</i> ≤ 22	0 ≤ <i>h</i> ≤ 10; –21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 0 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Scanmodus; Scanbreite (°)	ω-scan; 1,3	ω-scan; 3,0
Symmetrieunabhängige Reflexe	4666	1738
Reflexe mit F _o > 3σ(F _o)	3915	1495
Strukturlösung und -verfeinerung		Patterson-Methode SHELXS-86, SHELX-76 [14]; für alle H-Atome wurden ideale Lagen berechnet
<i>R</i>	0,062	0,064
<i>R</i> _w	0,045	0,037
Maximale Restelektronendichte (e/pm ³ · 10 ⁶)	1,35	0,67

Tab. V. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsfaktoren der Nichtwasserstoffatome ($\times 10^{-22} \text{ m}^2$) von **2**.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq}
In 1	0,24223(4)	1,1248(1)	0,30801(4)	2,75(3)
In 2	0,24032(4)	0,9330(1)	0,47582(4)	3,10(3)
Cl 1	0,2674(1)	0,8689(3)	0,3623(1)	3,7(1)
Cl 2	0,2158(1)	1,1956(3)	0,4232(1)	2,9(1)
Si 1	0,0929(2)	1,1328(4)	0,2636(2)	3,4(1)
Si 2	0,1716(2)	0,9447(4)	0,1881(2)	3,6(1)
Si 3	0,3599(2)	0,7590(5)	0,5310(2)	4,9(2)
Si 4	0,3637(2)	1,0973(4)	0,5525(2)	4,5(2)
N 1	0,1645(4)	1,0811(9)	0,2476(2)	3,0(3)
N 2	0,3244(4)	0,934(1)	0,5283(4)	3,7(4)
C 1	0,3190(5)	1,258(1)	0,3002(5)	2,9(4)
C 2	0,1549(5)	0,861(1)	0,4927(5)	3,1(4)
C 11	0,3076(5)	1,415(1)	0,2955(5)	2,9(5)
C 12	0,3545(6)	1,513(2)	0,2968(6)	4,1(5)
C 13	0,4139(7)	1,467(2)	0,3003(6)	4,9(6)
C 14	0,4253(6)	1,312(2)	0,3032(6)	4,0(5)
C 15	0,3784(6)	1,209(1)	0,3036(6)	3,4(5)
C 16	0,2436(6)	1,473(1)	0,2885(6)	5,6(6)
C 17	0,4662(6)	1,577(2)	0,3036(6)	7,2(6)
C 18	0,3947(6)	1,042(1)	0,3057(6)	5,6(6)
C 21	0,1268(5)	0,938(1)	0,5402(5)	2,7(4)
C 22	0,0690(5)	0,900(1)	0,5512(5)	3,5(5)
C 23	0,0355(5)	0,789(1)	0,5180(6)	3,3(5)
C 24	0,0620(5)	0,712(1)	0,4725(6)	3,2(5)
C 25	0,1187(6)	0,748(1)	0,4585(6)	3,9(5)
C 26	0,1610(5)	1,061(1)	0,5793(5)	5,2(5)
C 27	-0,0271(5)	0,745(1)	0,5333(6)	5,4(6)
C 28	0,1429(5)	0,647(1)	0,4069(5)	4,9(5)
C 29	0,0935(6)	1,325(1)	0,2945(6)	5,4(6)
C 30	0,0349(5)	1,127(1)	0,1893(5)	5,0(5)
C 31	0,0659(5)	1,008(1)	0,3246(6)	5,3(5)
C 32	0,1307(6)	0,772(1)	0,2040(5)	5,2(5)
C 33	0,2517(5)	0,897(1)	0,1894(5)	5,2(5)
C 34	0,1451(6)	1,008(1)	0,1036(5)	5,2(5)
C 35	0,3030(5)	0,616(1)	0,4997(5)	5,2(5)
C 36	0,3937(6)	0,702(2)	0,6147(6)	7,4(7)
C 37	0,4227(6)	0,750(2)	0,4803(7)	8,3(7)
C 38	0,3869(6)	1,199(1)	0,4818(6)	6,2(6)
C 39	0,3151(5)	1,222(1)	0,5941(6)	5,8(6)
C 40	0,4339(6)	1,062(2)	0,6109(6)	8,0(7)

Tab. VI. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsfaktoren der Nichtwasserstoffatome ($\times 10^{-22} \text{ m}^2$) von **5a**.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq}
In 1	0,2527(2)	0,11027(5)	0,2150(1)	4,04(5)
In 2	0,4319(1)	0,24092(5)	0,3019(1)	3,42(5)
Cl 1	0,4021(6)	0,2608(2)	0,4902(4)	6,0(2)
N 1	0,470(2)	0,1392(6)	0,319(1)	4,5(4)
N 2	0,220(2)	0,2149(6)	0,198(1)	3,5(6)
C 1	0,268(2)	0,0793(8)	0,050(2)	5,7(8)
C 2	0,135(2)	0,0653(8)	0,320(2)	3,6(8)
C 3	0,582(2)	0,3124(6)	0,259(2)	9(1)
C 4	0,609(2)	0,1103(7)	0,326(2)	4,7(4)
C 5	0,080(2)	0,2454(7)	0,208(1)	3,4(4)
C 11	0,306(2)	0,011(1)	0,051(2)	11(1)
C 12	0,124(3)	0,0883(8)	-0,029(2)	11(1)
C 21	0,121(4)	-0,0068(9)	0,309(2)	10(1)
C 22	0,183(2)	0,0769(7)	0,447(2)	6(1)
C 31	0,491(2)	0,3682(7)	0,208(2)	7,3(9)
C 32	0,684(2)	0,3350(7)	0,364(2)	7,2(9)
C 41	0,722(2)	0,1368(6)	0,420(1)	5,6(5)
C 42	0,596(2)	0,0411(6)	0,340(2)	6,4(5)
C 43	0,651(2)	0,1226(7)	0,216(2)	6,4(5)
C 51	0,104(2)	0,3157(7)	0,196(2)	9,1(6)
C 52	-0,045(2)	0,2248(7)	0,115(2)	6,6(5)
C 53	0,036(2)	0,2335(8)	0,322(2)	7,9(6)

Tab. VII. Ausgewählte Atomabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in **2**.

In 1–Cl 1	256,7(3)	Cl 1–In 1–Cl 2	83,12(9)
In 1–Cl 2	261,3(3)	Cl 1–In 2–Cl 2	83,22(9)
In 2–Cl 1	257,1(3)	In 1–Cl 1–In 2	97,8(1)
In 2–Cl 2	260,4(3)	In 1–Cl 2–In 2	95,84(9)
In 1–N 1	201,8(9)	Cl 1–In 1–N 1	102,2(2)
In 2–N 2	202,2(9)	Cl 2–In 1–N 1	108,9(3)
In 1–C 1	211(1)	Cl 1–In 1–C 1	114,0(3)
In 2–C 2	208(1)	Cl 2–In 1–C 1	103,1(3)
In 1...In 2	387,2(2)	N 1–In 1–C 1	133,9(4)
In 1...Si 2	317,0(4)	Cl 1–In 2–N 2	99,6(3)
In 2...Si 3	314,7(4)	Cl 2–In 2–N 2	110,0(3)
N 1–Si 1	173,7(9)	Cl 1–In 2–C 2	115,2(3)
N 1–Si 2	175,3(9)	Cl 2–In 2–C 2	101,9(3)
N 2–Si 3	174(1)	N 2–In 2–C 2	135,0(4)
N 2–Si 4	173(1)	In 1–N 1–Si 1	124,0(5)
		In 1–N 1–Si 2	114,2(5)
		Si 1–N 1–Si 2	119,8(5)
		In 2–N 2–Si 3	113,2(5)
		In 2–N 2–Si 4	123,1(5)
		Si 3–N 2–Si 4	122,3(5)
		In 1–C 1–C 11	114,9(8)
		In 1–C 1–C 15	126,6(9)
		C 1–C 11–C 16	114(1)
		C 11–C 1–C 15	118(1)
		In 2–C 2–C 21	118,3(8)
		In 2–C 2–C 25	127,1(8)

3.1 Kristallstrukturanalyse von [Mes(Cl)InN(SiMe₃)₂]₂ (**2**)

Von den zwei Verknüpfungsmöglichkeiten zur Bildung von viergliedrigen Heterocyclen, der In₂N₂- oder der In₂Cl₂-Variante, wird in **2** nur die zweite Möglichkeit angetroffen (vgl. Abb. 3). Sowohl die wenig basischen N(SiMe₃)₂-Substituenten als auch die sterische Entlastung durch Chloro-Brücken [In...In (Vierring): in **1** 326,3(1) [1], in **2** 387,2(2) pm] dürfen als Gründe angeführt werden. Daß Dimerisierungen auch über N(SiMe₃)₂-Ein-

Tab. VIII. Ausgewählte Atomabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in **5a**.

In1–N1	225(1)	N1–In1–N2	82,6(5)
In1–N2	226(1)	N1–In2–N2	85,2(6)
In1–C1	217(2)	In1–N1–In2	96,1(6)
In1–C2	208(3)	In1–N2–In2	96,1(6)
In2–N1	221(1)	C1–In1–C2	125,3(7)
In2–N2	219,6(9)	N1–In1–C1	113,5(7)
In2–C3	220(2)	N2–In1–C1	104,4(6)
In2–Cl1	242,1(6)	N1–In1–C2	107,3(7)
In1···In2	331,8(1)	N2–In1–C2	115,8(6)
N1–C4	142(3)	Cl1–In2–C3	107,8(6)
N2–C5	148(3)	N1–In2–C3	127,5(6)
N1–H1	103(9)	N2–In2–C3	124,9(7)
N2–H2	104(9)	N1–In2–Cl1	97,4(5)
		N2–In2–Cl1	110,1(4)

heiten möglich sind, wenn kein anderes Donoratom angeboten wird, belegt $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [5]. In **2** wird keine C_i -Symmetrie gefunden, so daß dem planaren In_2Cl_2 -Ring eine verzerrte Viereck-Geometrie zukommt. Dabei stellen Bindungswinkel und -abstände keine ungewöhnlichen Werte dar, verglichen mit anderen sterisch belasteten In_2Cl_2 -Einheiten, wie z. B. in $(\text{Mes}_2\text{InCl})_2$ [6] (weitere Vergleichsdaten siehe Tab. III). Die In–N-Bindungslängen sind mit 201,8(9) (In1–N1) und 202,2(9) pm (In2–N2) 10–20 pm kürzer als sie in In–N–In-Brücken gemessen wurden. Diese Differenz entspricht der Erwartung, wenn die Bindungslängen in einer Ga–N-Brücke (200,5(2); 202,1(3) pm) und die Ga–N-Abstände von terminalen Stickstoffatomen (184,9(4); 186,1(4) pm) in $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ [7] als Vergleich herangezogen werden. Die N-Atome in **2** besitzen eine nahezu planare Umgebung, wie an den Winkelsummen um N1 (358°) und N2 ($358,6^\circ$) zu erkennen ist. Die relative

Position der Bis(trimethylsilyl)-Gruppen im Raum führt dazu, daß sich Si2 bzw. Si3 den Metallatomen In1 bzw. In2 so weit nähern, daß mit 317,0(4) (In1···Si2) und 314,7(4) pm (In2···Si3) Distanzen erreicht werden, die ca. 85 pm unter der Summe der van der Waals-Radien liegen (400 pm [8]). Die Si–N-Bindungslängen sind davon nicht beeinflusst und liegen im Bereich der Erwartung [21].

Eine Analyse der intermolekularen Kontakte in **2** ergibt keine zusätzlichen In–N- und In–Cl-Brücken, so daß die einzelnen Moleküle als isolierte Einheiten zu betrachten sind (Abb. 5). Über diese auf die abschirmende Wirkung der Substituenten zurückzuführende Beobachtung wurde auch bei $(\text{Mes}_2\text{InCl})_2$ berichtet [6]. Die Ebenen der Arylringe sind ca. 74° gegen die In_2Cl_2 -Ebene (A) verdreht (A, C1–C15 $74,6^\circ$; A, C2–C25 $74,1^\circ$). A bildet mit der Ausgleichsebene von C1–N1–In1–In2–N2–C2 einen Winkel von $88,8^\circ$.

3.2 $\{i\text{-Pr}_2\text{In}[N(H)t\text{-Bu}]_2\text{In}(Cl)i\text{-Pr}\}$ (**5a**)

5a bildet farblose dünne, mechanisch sehr empfindliche Kristalle. Es wurden generell breite Reflexprofile gemessen, die im Zusammenhang mit dem schichtenartigen Aufbau der Plättchen stehen. Trotz der schlechten Kristallqualität konnten Bindungswinkel und -abstände zufriedenstellend bestimmt werden. N1 und beide *t*-Bu-Gruppen wurden nur isotrop verfeinert.

Abb. 4 zeigt ein planares, aber verzerrtes In_2N_2 -Vierring-Grundgerüst. Die In2–N-Bindungslängen (In2–N1 221(1) pm; In2–N2 219,6(9) pm) sind signifikant kürzer als die Werte der In1–N-Bindungslängen (In1–N1 225(1) pm; In1–N2

Abb. 3. Darstellung der Molekülstruktur von **2**. Zur Darstellung der Schwingungselipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP [16] verwendet. Auf die Beschriftung einiger Atome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Abb. 4. Darstellung der Molekülstruktur von **5a** (weiteres siehe Abb. 3).

226(1) pm). Der stärkere Akzeptorcharakter von In2, verbunden mit einer geringeren sterischen Abschirmung durch nur eine Isopropylgruppe, sind hier als Gründe zu nennen. Der In2–Cl1-Abstand entspricht dem Wert der in **1** gefunden wurde [1] (vgl. Tab. III). Die Ebene C1–C2–In1–In2–Cl1–C3 bildet mit dem zentralen Vierring einen Winkel von 82,7°. Auf schwache Wasserstoffbrücken-Bindungen weisen die kurzen intermolekularen Cl1...N2-Kontakte hin. Der Wert

von 337(2) pm liegt in der gleichen Größenordnung, wie er in **1** gefunden wurde. Starke H-Brückenbindungen ergeben N...H...Cl-Distanzen von 300–320 pm [8]. Der H2–Cl1-Abstand ist mit 235(13) pm sehr viel kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von 300–310 pm. Die einzelnen Moleküle von **5a** ordnen sich so in der Elementarzelle an (Abb. 6), daß eine unendliche Kette durch die Wasserstoff-Brücken entlang [00 1] ausgebildet wird.

Abb. 5. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von **2**. Durch Abbildung von 2 Molekülen mehr pro Elementarzelle wird ein besserer Eindruck der Packung erreicht. Abb. 6. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von **5a**. Durch Abbildung von 4 Molekülen mehr pro Elementarzelle wird die Ausbildung der Molekülketten entlang [00 1] hervorgehoben.

Experimenteller Teil

Für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen standen folgende Geräte und Meßfrequenzen zur Verfügung: Bruker AC-300 (^1H : 300,134 MHz; ^{13}C : 75,469 MHz) und Bruker AM-400 (^1H : 400,135 MHz). Standard ist jeweils TMS mit $\delta = 0,0$ ppm. Die IR- und RE-Spektren wurden mit einem Bruker IFS-88 (CsI- und Polyethylenscheiben) bzw. Varian Cary 82 (Ar-Ionenlaser, Coherent Model 52; 514,5 nm) angefertigt. EI-Massenspektren wurden mit einem Varian CH 7a aufgenommen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2** und **5a** wurden unter Argon in Markröhrchen eingeschmolzen. Die Zellkonstanten und Reflexintensitäten konnten mittels eines CAD4-Vierkreisdiffraktometers der Firma Enraf-Nonius bestimmt werden. Zur Darstellung von Bindungswinkeln und -abständen, Berechnung von U_{eq} und Zeichnung der Molekül- und Kristallstrukturen wurden die Programme PLATON [15] und ORTEP [16] verwendet. Alle präparativen Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel erfolgten nach gängigen Methoden [17]. InCl_3 [18], $i\text{-Pr}_2\text{InCl}$, $i\text{-PrInCl}_2$ [2], $\text{PhCH}_2\text{InCl}_2$ [19] und MeInCl_2 [6] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Darstellung von **1** und **2**: Verfahren und Charakterisierung können Lit. [1] entnommen werden.

Darstellung von **3**: 2,5 g (7,5 mmol) $(\text{PhCH}_2)_2\text{InCl}$ werden in 50 ml Et_2O bei 0°C unter Rühren vorgelegt. Eine Suspension von 0,59 g (7,5 mmol) LiN(H)CMe_3 wird langsam zugetropft, wobei farbloses LiCl anfällt. Nach dreistündigem Nachrühren kann das Lösungsmittel im Vak. entfernt werden. Der Rückstand wird in 20 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Einengung des Filtrats zur Trockene liefert 2,87 g beigefarbenes festes Rohprodukt. Dieses wird in n -Pentan bei -30°C durch Umkristallisieren gereinigt. 2,35 g (85% d. Th.) farbloses Kristallmaterial. – Schmp. $115\text{--}120^\circ\text{C}$ (geschl. Rohr). – Molmasse (kryoskopisch in Benzol, $c = 0,016$ M) 756 g/mol. – ^1H -NMR (C_6D_6): Isomer **3a**: 2,28, 2,08 ppm [$^2J(\text{HH}) = 11,1$ Hz, AB-Spinsystem, $\text{PhCH}_2\text{--}$]; 0,59 ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{C--}$]; 1,22 ppm (NH–); 7,14–6,75 ppm (Phenyl-H); Isomer **3b**: 2,37, 1,94 ppm ($\text{PhCH}_2\text{--}$); 0,68 ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{C--}$]; 1,22 ppm (NH–); 7,14–6,75 ppm (Phenyl-H). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): Isomer **3a**: 25,4 ppm ($\text{PhCH}_2\text{--}$); 33,9 ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{C--}$]; 51,5 ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{C--}$]; 122,7 ppm ($\text{C}^4\text{-Phenyl}$); 127,1 ppm ($\text{C}^{3/5}\text{-Phenyl}$); 129,0 ppm ($\text{C}^{2/6}\text{-Phenyl}$); 145,7 ppm ($\text{C}^1\text{-Phenyl}$); Isomer **3b**: 23,7, 26,8 ppm ($\text{PhCH}_2\text{--}$); 33,7 ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{C--}$]; 51,8 ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{C--}$]; 122,2, 123,3 ppm ($\text{C}^4\text{-Phenyl}$); 126,7,

127,7 ppm ($\text{C}^{3/5}\text{-Phenyl}$); 128,8, 129,1 ppm ($\text{C}^{2/6}\text{-Phenyl}$); 144,9, 146,5 ppm ($\text{C}^1\text{-Phenyl}$). – Wichtige IR- und RE-Parameter in Tab. I. – Auszug aus dem EI-MS vgl. Tab. II.

$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{In}_2\text{N}_2$ (738,44)

Ber.	C 58,56	H 6,55	In 31,10	N 3,79,
Gef.	C 57,10	H 6,33	In –	N 3,86.

Darstellung von **4**: 4,8 g (17 mmol) $\text{PhCH}_2\text{InCl}_2$ werden in 50 ml Et_2O bei 0°C unter Rühren vorgelegt. Eine Lösung von 3,12 g $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 ml Et_2O wird langsam zugetropft. Es fällt farbloses NaCl aus. Nach zweistündigem Nachrühren wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt, der Rückstand mit 20 ml Toluol aufgenommen und die Mischung filtriert. Das Filtrat wird zur Trockene eingengt und das gelbe Rohprodukt (6,15 g) in n -Pentan bei -30°C umkristallisiert. 4,1 g (60% d. Th.) farblose Kristalle. – Schmp. $72\text{--}75^\circ\text{C}$ (geschl. Rohr). – Molmasse (kryoskopisch in Benzol, $c = 0,02$ M) 789 g/mol. – ^1H -NMR (C_6D_6): 2,50 ppm ($\text{PhCH}_2\text{--}$); 0,14 ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{Si--}$]; 6,8–7,1 ppm (Phenyl-H). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): 31,9 ppm ($\text{PhCH}_2\text{--}$); 5,4 ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{Si--}$]; 124,9 ppm ($\text{C}^4\text{-Phenyl}$); 127,9 ppm ($\text{C}^{3/5}\text{-Phenyl}$); 129,1 ppm ($\text{C}^{2/6}\text{-Phenyl}$); 139,7 ppm ($\text{C}^1\text{-Phenyl}$). – Wichtige IR- und RE-Parameter in Tab. I. – Auszug aus dem EI-MS vgl. Tab. II.

$\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{In}_2\text{N}_2\text{Si}_4$ (803,58)

Ber.	C 38,86	H 6,27	Cl 8,82	In 28,58	N 3,49	Si 13,98,
Gef.	C 37,47	H 6,14	Cl 9,21	In –	N 3,42	Si –

Darstellung von **5**: Eine Mischung von 3,43 g (15 mmol) $i\text{-PrInCl}_2$ und 3,55 g (15 mmol) $i\text{-Pr}_2\text{InCl}$ wird in 50 ml Et_2O bei 0°C unter Rühren vorgelegt. Dazu wird eine Suspension von 2,37 g (30 mmol) LiN(H)CMe_3 in 100 ml Et_2O langsam zugetropft. Die Mischung wird 3 h bei R.T. nachgerührt, das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand in 30 ml Toluol aufgenommen. Nach Filtration und Einengen zur Trockene können 1,29 g (16% d. Th. bezogen auf LiN(H)CMe_3) analysenreines **1** durch Waschen des Rückstandes mit n -Pentan gewonnen werden. Das Filtrat wurde mehrere Tage bei 0°C gelagert. Daraus konnten 3 g der verunreinigten Verbindung **5** isoliert werden. Durch Umkristallisieren aus n -Pentan erhält man 2,58 g (32% d. Th. bezogen auf LiN(H)CMe_3) nur noch wenig verunreinigtes farbloses Kristallmaterial von **5**. Aus den vereinigten Mutterlaugen konnten nur noch Gemische von **1**, **5** und **6** isoliert werden. Sehr ähnliche Ergebnisse werden bei der direkten Umsetzung der Reaktionsmischung aus Gl. (2) mit $\text{LiN(H)}i\text{-Bu}$ beobachtet. – Analytische Daten von **1** und **6** siehe Lit.

[1, 2]. – ^1H -NMR (C_6D_6): Isomer **5a**: 1,19, 0,97 ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$]; 1,58–1,38 ppm [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$]; 1,87 ppm (NH–, breit); Isomer **5b**: 0,98 ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$]; 1,58–1,38 ppm [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$]; 1,87 ppm (NH–, breit). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): Isomer **5a**: 24,3, 23,8, 23,7, 22,9, 22,6, 22,5 ppm [6 diastereotope Methylgruppen, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$]; 23,1, 21,7, 21,3, 20,0 ppm [beide Isomere, nicht alle Resonanzen beobachtet, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$]; 34,2, 34,1 ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$]; 52,2, 51,3 ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$]; Isomer **5b**: 24,3, 23,8, 22,9 ppm [3 geometrisch unterschiedliche Methylgruppen, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$]; 34,0

ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$]; 51,2 ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$]. – Wichtige IR- und RE-Parameter in Tab. I. – Auszug aus dem EI-MS vgl. Tab. II.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClIn}_2\text{N}_2$ (538,62)

Ber. C 37,91 H 7,67 Cl 16,58 In 42,63 N 5,20,
Gef. C 36,23 H 7,41 Cl 17,52 In – N 5,02.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für ein Liebig-Stipendium und für die Unterstützung mit Sachmitteln. Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke.

-
- [1] B. Neumüller, Z. Naturforsch. **45b**, 1559 (1990).
 [2] B. Neumüller, Chem. Ber. **122**, 2283 (1989).
 [3] W. Uhl, M. Layh und W. Hiller, J. Organomet. Chem. **368**, 139 (1989) und dort zit. Lit.
 [4] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I, Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1981).
 [5] K. A. Aitchison, J. D. J. Backer-Dirks, D. C. Bradley, M. M. Faktor, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, B. Hussain und R. L. Short, J. Organomet. Chem. **366**, 11 (1989).
 [6] J. T. Leman und A. R. Barron, Organometallics **8**, 2214 (1989).
 [7] K. M. Waggoner, M. M. Olmstead und P. P. Power, Polyhedron **9**, 257 (1990).
 [8] J. E. Huheey, Anorganische Chemie, de Gruyter, Berlin, New York (1988).
 [9] H. W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, Z. Naturforsch. **43b**, 1130 (1988).
 [10] J. L. Atwood, S. G. Bott, P. B. Hitchcock, C. Eaborn, R. S. Shariffudin, J. D. Smith und A. C. Sullivan, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1987**, 747.
 [11] K. Mertz, W. Schwarz, F. Zettler und H.-D. Hausen, Z. Naturforsch. **30b**, 159 (1975).
 [12] H. Schumann, W. Wassermann und A. Dietrich, J. Organomet. Chem. **365**, 11 (1989).
 [13] International Tables for Crystallography, Bd. A, 2. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1989).
 [14] G. M. Sheldrick, SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Analysis, Cambridge (1976), Göttingen (1986).
 [15] A. L. Spek, PLATON-87, Utrecht (1987).
 [16] C. K. Johnson, ORTEP, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
 [17] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt (1980).
 [18] H. Schmidbaur in: G. Brauer, Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Bd. II, 3. Aufl., S. 867, Enke Verlag, Stuttgart (1978).
 [19] A. R. Barron, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1989**, 1625; B. Neumüller, Z. Anorg. Allg. Chem. **592**, 42 (1991).
 [20] Eine Auflistung der Methoden zur Knüpfung von In–N-Bindungen befindet sich in: Inorganic Reactions and Methods, Vol. 7, J. J. Zuckerman (Hrsg.), VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York (1988).
 [21] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, Metal and Metalloid Amides, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1980).