

Darstellung, Schwingungsspektrum und Kristallstruktur des dimeren (Isopropylidenamino)dimethylindiums

Frank Weller und Ulrich Müller*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

Eingegangen am 14. September 1978

Die Titelverbindung $[\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{InMe}_2]_2$ wurde aus *N*-Chlor-2-propanimin und Trimethylindium synthetisiert. Das IR- und Raman-Spektrum wurde zugeordnet; zusammen mit dem $^1\text{H-NMR}$ - und dem Massenspektrum ergibt sich eine zentrosymmetrische Molekülstruktur mit einem $(\text{InN})_2$ -Vierring. Dies wird durch die Röntgenstrukturbestimmung bestätigt, nach der eine Struktur mit zwei dimeren Molekülen pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P2_1/c$ vorliegt. Die Struktur wurde bis zu einem Übereinstimmungsindex von $R = 0.024$ für 958 Reflexe verfeinert.

Preparation, Vibrational Spectrum, and Crystal Structure of Dimeric (Isopropylideneamino)dimethylindium

The title compound $[\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{InMe}_2]_2$ was prepared from *N*-chloro-2-propanimine and trimethylindium. Its IR and Raman spectra were assigned; together with the $^1\text{H-NMR}$ spectrum and the mass spectrum a centrosymmetric molecular structure with a four-membered $(\text{InN})_2$ ring was deduced. This was confirmed by an X-ray structure determination, according to which there exist two dimeric molecules per unit cell in the space group $P2_1/c$. The structure was refined with 958 reflexions up to a residual index of $R = 0.024$.

Darstellung und Eigenschaften

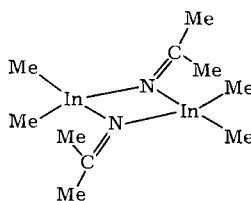
Das dimere (Isopropylidenamino)dimethylindium $[\text{Me}_2\text{In}-\text{N}=\text{CMe}_2]_2$ erhielten wir in Analogie zur entsprechenden Bor-, Aluminium- und Galliumverbindung¹⁾ durch Reaktion von Trimethylindium mit *N*-Chlor-2-propanimin²⁾ in Cyclohexan:



Es bildet farblose, im Hochvakuum sublimierbare, in unpolaren Lösungsmitteln leicht lösliche Kristalle, die feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich sind.

Massen-, $^1\text{H-NMR}$ - und Schwingungsspektrum

Die dimere Molekülstruktur ergibt sich nicht nur aus der kryoskopischen Molmassenbestimmung, sondern auch aus dem Massenspektrum. Wie Tab. 1 zeigt, tritt eine größere Anzahl von Fragmenten auf, die nur aus einem dimeren Molekül stammen können. Alle Fragmente können als Bruchstücke eines Moleküls der folgenden Konstitution gedeutet werden:



Tab. 1. Massenspektrum von $[\text{Me}_2\text{In} - \text{N} = \text{CMe}_2]_2$ bei Feldionisation. Es sind alle einfach geladenen Fragmente mit $> 3\%$ relativer Häufigkeit aufgeführt. In steht für ^{115}In

m/e	% ^{a)}	Zuordnung	m/e	% ^{a)}	Zuordnung
40	4	NCCH_2	259	4	MeInNIn
41	8	NCMe	286	8	In_2NCMe_2
42	60	CMe_2	300	6	$(\text{InN})_2\text{CMe}_2$
43	7	$\text{CMe}_2 + \text{H}$	316	11	$\text{Me}_2\text{In}_2\text{NCMe}_2$
57	14	$\text{N} = \text{CMe}_2 + \text{H}$	330	19	$\text{Me}_2(\text{InN})_2\text{CMe}_2$
114	54	$(\text{HN} = \text{CMe}_2)_2$	346	22	$(\text{Me}_2\text{In})_2\text{NCMe}_2$
130	8	InMe	357	5	$\text{Me}(\text{InNCMe}_2)_2$
143	3	InN_2	385	9	$\text{Me}_3^{113}\text{InIn}(\text{NCMe}_2)_2$
145	73	InMe_2	387	100	$\text{Me}_3(\text{InNCMe}_2)_2$
156	6	InNCMe	388	10	$\text{Me}_3(\text{InNCMe}_2)_2 + \text{H}$
186	11	MeInNCMe_2			

^{a)} Relative Häufigkeit, bezogen auf $m/e = 387$.

Diese Konstitution ist auch mit dem Protonenresonanzspektrum vereinbar, welches in benzolischer Lösung nur zwei Singulett-Signale im Intensitätsverhältnis 1:1 zeigt, die sich zwangslässig den $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ - und $\text{In}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen zuordnen lassen ($\delta = +0.91$ bzw. -0.65 ; negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung, Bezugssubstanz TMS).

Das Infrarot- und Raman-Spektrum (Tab. 2) zeigt große Ähnlichkeit zu demjenigen der entsprechend aufgebauten Aluminium- und Galliumverbindung¹⁾. Insbesondere wird in derselben Weise das Alternativverbot beobachtet; nur für die Schwingungen der peripheren Teile des Moleküls gibt es Koinzidenzen zwischen IR- und Raman-Spektrum, weil auf die relativ große Entfernung kaum Schwingungskopplungen auftreten. Die in Tab. 2 vorgenommene Zuordnung des Schwingungsspektrums lehnt sich völlig an die der Aluminium- und Galliumverbindung an, so daß wegen der Details und Vorbehalte der Zuordnung auf Lit.¹⁾ verwiesen sei. Das Spektrum spricht für ein Molekül mit der obigen Konstitutionsformel und mit der Punktsymmetrie mmm (D_{2h}).

Kristallstruktur

Kristalldaten

$[\text{Me}_2\text{In} - \text{N} = \text{CMe}_2]_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (beobachtete Reflexauslöschungen: $0k0$ wenn $k = 2n + 1$, $h0l$ wenn $l = 2n + 1$). Der Vergleich mit dem Zellvolumen der Galliumverbindung³⁾ zeigt, daß zwei dimere Moleküle in der Elementarzelle vorliegen. Die Gitterkonstanten betragen $a = 856 \pm 1$, $b = 1399 \pm 1$, $c = 733 \pm 1$ pm, $\beta = 106.6 \pm 0.1^\circ$.

Tab. 2. Schwingungsspektrum von $[\text{Me}_2\text{In} - \text{N}=\text{CMe}_2]_2$

IR cm ⁻¹	Int.	Raman cm ⁻¹	Int.	Zuordnung (Rasse)
3315	vw			1675 + 1659
3295	vw			
2965	m	2987	w	
		2965	vw	
		2935	s	
2913	m	2877	w	$\nu\text{C}-\text{H}$
2850	m			
2277	w	2290	vw	1071 + 1217; 2 × 1155
		1675	m	$\nu\text{C}=\text{N}(\text{A}_g)$
1659	vs			$\nu\text{C}=\text{N}(\text{B}_{2u})$
1626	m			1152 + 482 (Fermi-Resonanz)
		1440	m, br.	$\delta_{as}\text{CH}_3$
1363	s	1368	w-m	$\delta_s\text{CH}_3$
1214	s	1217	m	$\varrho\text{C}-\text{CH}_3$
1152	m	1155	vs	δCH_3 (In-gebunden)
1071	m	1077	w	$\nu_{as}\text{CC}_2$
975	vw			482 + 504
918	vw	920	vw	482 + 437
		824	w-m	$\nu_s\text{CC}_2(\text{A}_g)$
814	w			$\nu_s\text{CC}_2(\text{B}_{2u})$
699	vs, br.			
		664	w, br.	$\varrho\text{In}-\text{CH}_3$
652	vs			
511	vs			$\nu_{as}\text{InC}_2(\text{B}_{2u})$
		504	s	$\nu_{as}\text{InC}_2(\text{B}_{1g})$
493	m			260 + 245 (Fermi-Resonanz)
		482	vs	$\nu_s\text{InC}_2(\text{A}_g)$
482	s			$\nu_s\text{InC}_2(\text{B}_{3u})$
		452	m	$\nu(\text{InN})_2(\text{A}_g)$
437	m			$\nu(\text{InN})_2(\text{B}_{3u})$
302	m			
		280	m	
260	s			
		245	m-s	
		227	Sch	
		154	s	
		115	m	
		85	vs	Deformations- schwingungen

Beschreibung der Struktur

Die Auswertung der in Tab. 3 wiedergegebenen interatomaren Abstände bestätigt, daß $[\text{Me}_2\text{In} - \text{N}=\text{CMe}_2]_2$ aus dimeren Molekülen aufgebaut ist (Abb. 1). Das Molekülgerüst ist ein streng planarer $(\text{InN})_2$ -Ring mit In-N-Abständen, die innerhalb der

Fehlergrenzen gleich sind. Die kristallographisch bedingte Molekülsymmetrie ist $\bar{1}$, die Abweichungen von der Idealsymmetrie mmm sind jedoch gering; die Abweichungen beruhen darauf, daß die Isopropylgruppe $C(3)-C(4)-C(5)$ nicht genau in der Ebene des Vierrings liegt und daß die Halbierende des Winkels $C(1)-In-C(2)$ um 5° von der $In\ldots In$ -Richtung abweicht. Vermutlich sind diese Verzerrungen durch die Packung der Moleküle bedingt.

Tab. 3. Interatomare Abstände und Winkel im $[Me_2In-N=CMe_2]_2$ -Molekül. Steht ein E an Stelle einer Atombezeichnung, so ist die Ebene durch den $(InN)_2$ -Ring gemeint

$In\ldots In$	337.5 ± 0.1 pm	$N - In - N'$	79.5 ± 0.2 Grad
$In - N$	219.4 ± 0.4	$In - N - In'$	100.5 ± 0.2
$In - N'$	219.5 ± 0.4	$C(1)-In-C(2)$	126.7 ± 0.4
$In - C(1)$	211.9 ± 1.0	$N - In-C(1)$	112.3 ± 0.3
$In - C(2)$	216.4 ± 1.2	$N - In-C(2)$	108.4 ± 0.3
$N - C(3)$	125.0 ± 0.7	$N' - In-C(1)$	110.7 ± 0.3
$C(3)-C(4)$	149.9 ± 1.4	$N' - In-C(2)$	109.4 ± 0.3
$C(3)-C(5)$	151.6 ± 1.2	$In - N-C(3)$	129.2 ± 0.4
$C - H$ (Mittelwert)	87 ± 15	$In' - N-C(3)$	130.0 ± 0.4
$E\ldots C(1)$	186.4	$N-C(3)-C(4)$	122.6 ± 0.7
$E\ldots C(2)$	196.8	$N-C(3)-C(5)$	121.4 ± 0.7
$E\ldots C(3)$	7.7	$C(4)-C(3)-C(5)$	115.9 ± 0.8
$E\ldots C(4)$	9.5	$E - In-C(1)$	61.6
$E\ldots C(5)$	13.4	$E - In-C(2)$	65.4
		$E - N - C(3)$	3.5

Die Moleküle sind anders gepackt als bei der entsprechenden Aluminium- und Galliumverbindung^{3,4)}, die Molekülstruktur ist aber in allen drei Fällen völlig gleichartig. Der $C = N$ -Bindungsabstand von 125 pm entspricht einer $C = N$ -Doppelbindung, alle anderen Bindungen sind als Einfachbindungen anzusehen. Die $In - C$ -Bindungen

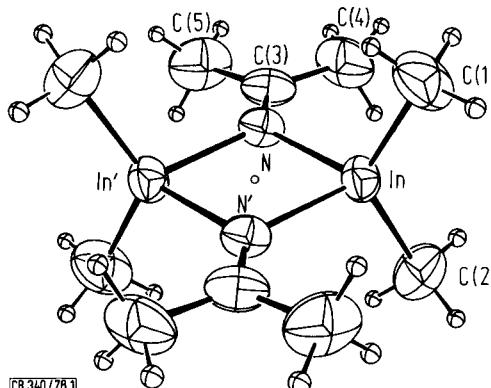


Abb. 1. Perspektivische Darstellung des $[Me_2In-N=CMe_2]_2$ -Moleküs. Außer bei den H-Atomen umschreiben die Ellipsoide der thermischen Schwingung den Ort, in welchem der Atommittelpunkt mit 50% Wahrscheinlichkeit anzutreffen ist¹⁶⁾

sind etwa von der gleichen Länge wie in anderen Verbindungen⁵⁻¹⁰⁾, die In-N-Bindungen sind 20 pm länger als die entsprechenden Ga-N-Bindungen³⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanz wurden alle Operationen unter N₂-Schutzatmosphäre ausgeführt. Die Glasgeräte und die Lösungsmittel wurden vor der Benutzung sorgfältig gereinigt und getrocknet.

(Isopropylidenamino)dimethylindium: Zur Suspension von 1.45 g (9.07 mmol) Trimethylindium¹¹⁾ in 20 ml Cyclohexan wurde eine Lösung von 0.83 g (9.08 mmol) *N*-Chlor-2-propanimin²⁾ in 10 ml Cyclohexan getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 45 min auf 40°C erwärmt, das Lösungsmittel sodann bei Raumtemp. i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde bei 13 µbar von 40°C auf 0°C sublimiert. Ausb. 0.60 g (1.49 mmol = 33%). Schmp. 83°C.

C₁₀H₂₄In₂N₂ (402.0) Ber. C 29.88 H 5.98 N 6.97 Gef. C 29.45 H 5.70 N 6.63
Molmasse 403 (kryoskop. in Benzol)

Spektren: Das IR-Spektrum wurde auf einem Gerät der Firma Perkin-Elmer, Modell 457, im Bereich von 250 bis 4000 cm⁻¹ registriert; die Substanzprobe wurde dazu in Nujol und in Hostaflon-öl zwischen CsI-Fenstern suspendiert. Das Raman-Spektrum wurde mit einem Gerät Cary, Typ 83, mit Laser-Anregung (514.5 nm), das ¹H-NMR-Spektrum in benzolischer Lösung mit einem Spektrographen der Firma Varian, Typ T 60, aufgenommen. Für das Massenspektrum wurde ein Gerät Varian MAT 711 verwendet.

Röntgenbeugungsdaten: Ein Kristallplättchen, das von den Flächen {100}, {101} und {010} begrenzt wurde und das in den Richtungen senkrecht dazu 0.35, 0.20 bzw. 0.126 mm maß, wurde in einer dünnwandigen Kapillare aus Quarzglas versiegelt. Damit wurden Präzessions- und Weißenberg-Aufnahmen angefertigt, welche zur Ermittlung der Elementarzelle und der Raumgruppe dienten. Die Interferenzintensitäten von 1481 Reflexen wurden bei Raumtemp. mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius gemessen, mit monochromatischer Mo-K_α-Strahlung nach der ω - θ -scan-Methode im Meßbereich $\theta < 25^\circ$. Mit Ausnahme der schwächeren Reflexe wurde die Meßgeschwindigkeit so gewählt, daß der statistische Zählfehler bei 1% lag. Nach der Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur¹²⁾ wurde auch eine Absorptionskorrektur¹³⁾ mit dem Wert $\mu = 25.1 \text{ cm}^{-1}$ für den linearen Absorptionskoeffizienten vorgenommen.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur: Die Berechnungen wurden mit 958 kristallographisch unabhängigen Reflexen, deren Intensität größer als der statistische Meßfehler war, an der Anlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Marburg durchgeführt; für die Rechnungen diente das Programm SHELX¹³⁾.

Die Ortskoordinaten der Indiumatome wurden durch Interpretation einer dreidimensionalen Patterson-Synthese erhalten, diejenigen der C- und N-Atome aus einer anschließenden Fourier-Synthese. Danach ergab sich die Lage von acht H-Atomen aus einer Differenz-Fourier-Synthese, die Position der fehlenden vier H-Atome wurde aufgrund von stereochemischen Überlegungen angenommen.

Bei der Verfeinerung des Strukturmodells nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate-Summe wurde $\Sigma w(\|F_o\| - \|F_c\|)^2$ minimiert, mit Gewichten w , die aus der Zählstatistik der Meßwerte erhalten worden waren. Bei der Berechnung der Strukturfaktoren F_c mit den Atomformfaktoren der neutralen Atome¹⁴⁾ wurde auch die anomale Dispersion des Indiums¹⁵⁾ berücksichtigt. Für alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrope Temperatursfaktoren berechnet. Es wurden

so viele Verfeinerungszyklen gerechnet, bis alle Parameterverschiebungen kleiner als die zugehörigen Standardabweichungen waren und ein Übereinstimmungsindex von $R = (\Sigma|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.024$ erreicht wurde.

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Tab. 4. Atomkoordinaten und Temperaturparameter

	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
In	0.33208(5)	0.04878(3)	0.03880(6)	4.13(2)	5.16(2)	6.57(2)	0.77(2)	1.52(2)	0.06(3)
N	0.5967(5)	0.0707(3)	0.1138(6)	4.5(2)	4.5(2)	4.7(2)	-0.7(2)	0.5(2)	-0.4(2)
C(1)	0.2019(11)	0.1532(8)	-0.1550(17)	7.6(5)	7.0(5)	12.7(8)	1.4(5)	0.1(5)	2.1(5)
C(2)	0.2716(11)	-0.0050(8)	0.2870(15)	9.3(5)	10.7(7)	10.4(6)	0.7(5)	6.0(5)	1.6(5)
C(3)	0.6828(7)	0.1307(4)	0.2241(8)	7.0(3)	5.2(3)	4.8(3)	-0.7(3)	0.6(2)	0.8(3)
C(4)	0.6120(16)	0.2069(7)	0.3203(14)	15.2(9)	6.1(5)	7.8(6)	-1.1(5)	2.9(5)	-2.5(4)
C(5)	0.8668(12)	0.1311(9)	0.2663(16)	6.4(4)	11.8(7)	10.1(7)	-3.7(5)	-1.5(4)	0.1(6)
H(1-1)	0.114(10)	0.142(7)	-0.202(13)						
H(1-2)	0.246(11)	0.161(7)	-0.244(12)						
H(1-3)	0.227(10)	0.219(6)	-0.101(12)						
H(2-1)	0.183(13)	-0.037(9)	0.266(16)						
H(2-2)	0.250(13)	0.052(8)	0.351(15)						
H(2-3)	0.370(12)	-0.049(8)	0.353(14)						
H(4-1)	0.663(18)	0.243(10)	0.364(20)						
H(4-2)	0.585(17)	0.176(10)	0.409(19)						
H(4-3)	0.528(16)	0.239(9)	0.251(20)						
H(5-1)	0.903(14)	0.197(8)	0.302(17)						
H(5-2)	0.899(15)	0.128(10)	0.184(17)						
H(5-3)	0.909(17)	0.117(11)	0.372(20)						

Die B-Werte beziehen sich auf den Temperaturfaktor $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^2 + B_{22}k^2b^2 + \dots + 2B_{12}hk^2b^2 + \dots)]$ bzw. bei den H-Atomen auf $\exp(-B_{11}\sin^2\theta/a^2)$ und sind als 10^{20} -fache in m^2 angegeben. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die jeweils letzte(n) Stelle(n) der Zahlenwerte.

Literatur

- 1) F. Weller und K. Dehnicke, Chem. Ber. **110**, 3935 (1977).
- 2) Bayer A.G. (Erf. K. W. Eichenhofer und R. Schliebs), D. O. S. 2338762 (20. Feb. 1975) [Chem. Abstr. **82**, 170332 (1975)].
- 3) F. Zettler und H. Hess, Chem. Ber. **110**, 3943 (1977).
- 4) S. K. Seale und J. L. Atwood, J. Organomet. Chem. **73**, 27 (1974).
- 5) H. D. Hausen und H. U. Schwering, Z. Anorg. Allg. Chem. **398**, 119 (1973).
- 6) K. Mertz, W. Schwarz, F. Zettler und H. D. Hausen, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 159 (1975).
- 7) H. D. Hausen, K. Mertz, E. Veigel und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. **410**, 156 (1974).
- 8) H. D. Hausen und H. J. Guder, J. Organomet. Chem. **57**, 243 (1973).
- 9) G. Barbe, J. L. Hencher, Q. Shen und D. G. Tuck, Can. J. Chem. **52**, 3136 (1974).
- 10) E. L. Amma und R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc. **80**, 4141 (1958).
- 11) P. Krommes und J. Lorberth, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **9**, 587 (1973).
- 12) U. Müller, CADLP, ein Algol-Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1971.
- 13) G. Sheldrick, SHELLX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 14) D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).
- 15) D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- 16) C. K. Johnson, ORTEP, a Fortran Thermal-ellipsoid Plot Program, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tenn. 1965.