

Synthese und Röntgenstrukturanalyse luftstabiler Bis[3-(dimethylamino)propyl]indium-Derivate

Herbert Schumann*, Frank H. Görlitz, Thomas D. Seuß und Wilfried Wassermann

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

Eingegangen am 22. Juni 1991

Key Words: Indium, pentacoordinated organo compounds / Intramolecular base stabilization

Synthesis and X-ray Structural Analysis of Airstable Bis[3-(dimethylamino)propyl]indium Derivatives

Pentacoordinate, intramolecularly base-stabilized organoindium compounds $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3)_2\text{InBr}]$ (**1**), $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3)_2\text{InO}_2\text{CCF}_3]$ (**2**) and $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3)_2\text{InOC}_6\text{F}_5]$ (**3**) as well as $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3)_2\text{InC}_2\text{H}_5]$ (**4**), $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3)_2\text{In}(\text{i-C}_3\text{H}_7)]$ (**5**), and $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3)_2\text{In}(\text{t-C}_4\text{H}_9)]$ (**6**) have been prepared by the reaction of indium tribromide with 3-(dimethylamino)propyllithium and

of bis[3-(dimethylamino)propyl]indium chloride with NaO_2CCF_3 , LiOC_6F_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$, and $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, respectively. The ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -NMR and mass spectra of the new compounds as well as the single-crystal X-ray structure analysis of **1** are described and discussed.

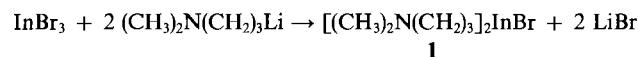
Luftstabile Organometallverbindungen sind von jeher besonders reizvoll. Zu ihrer Synthese hat sich das Konzept der Koordinationszahlerhöhung des Metalls unter Verwendung von zwei- oder mehrzähligen Liganden mit Stickstoff als Lewis-Base als nützlich erwiesen. Die erhöhte Stabilität dieser Verbindungen ist hierbei auf die Fähigkeit der Lewis-Base zurückzuführen, mit ihrem freien Elektronenpaar das Elektronendefizit des Metalls ganz oder zumindest teilweise auszugleichen. Bei den Metallen der Gruppe III erwiesen sich besonders pentakoordinierte Organoindiumverbindungen als sehr stabil gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Eine besonders hohe Stabilität wird durch die Verwendung von zwei 3-(Dimethylamino)propylgruppen erreicht. Komplexe mit diesem Liganden wurden bereits von Thiele für die Metalle Lithium, Zink und Mangan beschrieben^[1,2]. Über die Festkörperstruktur des 3-(Dimethylamino)propyllithiums, einer tetrameren Verbindung, berichteten Lee, Wiliard und Suggs^[3].

Kürzlich erhielten wir Bis[3-(dimethylamino)propyl]indiumchlorid^[4] durch Umsetzung von Indiumtrichlorid mit 2 Äquivalenten 3-(Dimethylamino)propyllithium. Für diese Verbindung wurde analog dem von Tuck et al.^[5] untersuchten Bis{2-[(dimethylamino)methyl]phenyl}indiumchlorid eine Struktur angenommen, bei der sich pentakoordiniertes Indium im Zentrum einer trigonalen Bipyramide befindet und die Stickstoff-Atome die axialen Positionen besetzen. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Organoindiumverbindungen^[6-9] synthetisierten und charakterisierten wir weitere 5fach koordinierte, intramolekular basenstabilisierte Indiumalkyle und bestimmten die Struktur von Bis[3-(dimethylamino)propyl]indiumbromid.

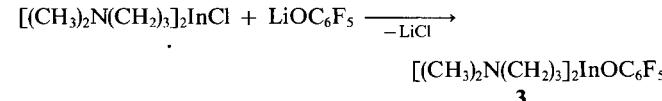
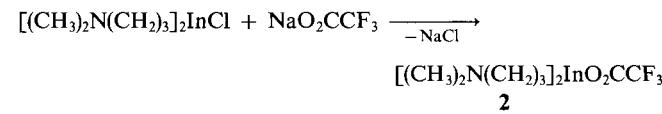
Synthese und Eigenschaften

Durch Umsetzung von Indiumtribromid mit 2 Äquivalenten 3-(Dimethylamino)propyllithium in Diethylether bei

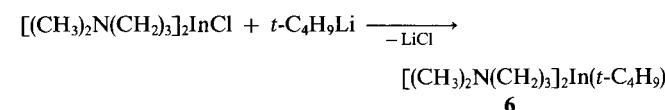
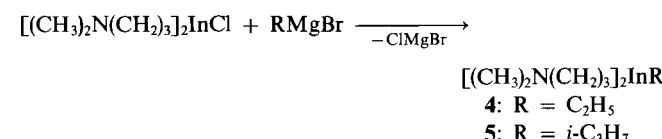
Raumtemperatur erhält man Bis[3-(dimethylamino)propyl]indiumbromid (**1**) nach Sublimation im Vakuum in Form farbloser Kristalle:



Die Reaktion von analog dargestelltem Bis[3-(dimethylamino)propyl]indiumchlorid^[4] mit Natriumtrifluoracetat bzw. Lithiumpentafluorphenolat in Acetonitril bzw. Diethylether liefert unter NaCl - bzw. LiCl -Eliminierung jeweils sehr gute Ausbeuten von Bis[3-(dimethylamino)propyl]indium-trifluoracetat (**2**) bzw. -pentafluorphenolat (**3**) als farblose, kristalline Verbindungen:



Die Alkylierung von Bis[3-(dimethylamino)propyl]indiumchlorid mit Ethylmagnesiumbromid, Isopropylmagnesiumbromid bzw. *tert*-Butyllithium, ausgeführt in Diethylether bei Raumtemperatur, ergibt die Triorganoindiumverbindungen **4**–**6** als farblose Flüssigkeiten:



Alle neuen Verbindungen sind leicht löslich in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern. Bei Raumtemperatur konnte nach längerer Lagerung unter Inertgas weder an den reinen Verbindungen noch an deren Lösungen Anzeichen für Zersetzung festgestellt werden. Selbst bei direktem Kontakt mit Feuchtigkeit oder Luftsauerstoff wurde über Wochen keine Veränderung beobachtet.

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen, aufgenommen in $[\text{D}_6]$ Benzol, zeigen die erwarteten chemischen Verschiebungen und Kopplungsmuster. Wegen des Kernspins von $9/2$ für Indium sind die ^{13}C -NMR-Signale der direkt an das Metall gebundenen Kohlenstoff-Atome jedoch stark verbreitert (ca. 10 Hz) und von geringer Intensität.

Röntgenstrukturanalyse

Die Kristall- und Molekülstruktur von **1** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Projektion^[10] des Moleküls. Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

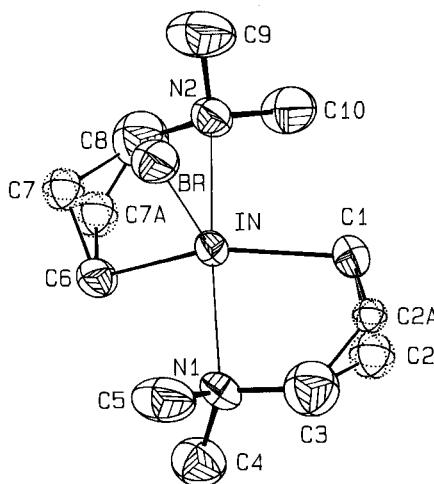


Abb. 1. ORTEP-Projektion von **1** mit Darstellung der Fehlordnung in den 3-Dimethylamino-Gruppen

In **1** ist das Indiumatom fünfbündig. Es liegt im Zentrum einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide. Die koordinierenden Stickstoffatome der beiden Dimethylamino-Gruppierungen besetzen die axialen Positionen (Winkel $\text{N1} - \text{In} - \text{N2} 172.6^\circ$), die beiden an das Indium gebundenen Kohlenstoffatome sowie das Brom die äquatorialen Positionen der Bipyramide (Winkel $\text{C1} - \text{In} - \text{Br} 104.5^\circ$, $\text{C6} - \text{In} - \text{Br} 105.0^\circ$, $\text{C1} - \text{In} - \text{C6} 150.4^\circ$). Die starke Abweichung der Winkel vom Idealwert 120° für eine trigonale Bipyramide wird durch eine Long-Range-Koordination vom Bromatom des Nachbarmoleküls an das Indiumatom erzwungen (Abstand $\text{In} \cdots \text{Br} 397.5$ pm). Abb. 2 zeigt die intramolekulare Kette aus Brom- und Indiumatomen mit einer nahezu linearen Liganden-Anordnung am Indium (Winkel $\text{Br} - \text{In} \cdots \text{Br} 179.39^\circ$) und einem Winkel am Brom-Atom von 142.92° .

H. Schumann, F. H. Görlitz, T. D. Seuß, W. Wassermann

Tab. 1. Atompositionen und äquivalente isotrope Temperatursfaktoren [\AA^2] in $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]_2\text{InBr}$ (**1**) mit Standardabweichungen in Klammern

| Atom | x/a | y/b | z/c | B_{eq} |
|------|-------------|------------|------------|-----------------|
| In | 0.2431(1) | 0.0932(1) | 0.2319(1) | 3.94 |
| Br | 0.2079(2) | -0.1062(1) | 0.1559(2) | 6.62 |
| N1 | 0.4648(11) | 0.1052(12) | 0.2022(10) | 4.84 |
| N2 | 0.0265(13) | 0.1064(12) | 0.2678(12) | 5.29 |
| C1 | 0.1934(15) | 0.1872(13) | 0.0689(12) | 5.35 |
| C2 | 0.330(3) | 0.229(3) | 0.053(3) | 6.90 |
| C2A | 0.296(4) | 0.167(3) | 0.004(3) | 3.93 |
| C3 | 0.429(2) | 0.1479(18) | 0.079(2) | 9.94 |
| C4 | 0.5501(17) | 0.1689(15) | 0.2931(16) | 8.11 |
| C5 | 0.5354(17) | 0.0038(14) | 0.2060(18) | 9.18 |
| C6 | 0.3099(15) | 0.0824(13) | 0.4258(12) | 5.50 |
| C7 | 0.190(4) | 0.046(3) | 0.468(3) | 5.90 |
| C7A | 0.191(4) | 0.117(3) | 0.474(3) | 6.68 |
| C8 | 0.068(3) | 0.1123(18) | 0.400(2) | 10.52 |
| C9 | -0.0646(19) | 0.0256(17) | 0.223(2) | 11.16 |
| C10 | -0.0395(16) | 0.2001(14) | 0.2201(17) | 8.17 |

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$] in $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]_2\text{InBr}$ (**1**) mit Standardabweichungen in Klammern

| Bindung | Abstand | Atome | Winkel |
|---------|----------|-----------|----------|
| In–Br | 264.4(2) | Br–In–N1 | 93.0(3) |
| In–N1 | 253(1) | Br–In–N2 | 94.3(4) |
| In–N2 | 251(1) | N1–In–N2 | 172.6(5) |
| In–C1 | 216(1) | C1–In–N1 | 80.2(5) |
| In–C6 | 216(1) | C1–In–N2 | 97.2(5) |
| In…Br | 397.5 | C6–In–N1 | 97.4(5) |
| | | C6–In–N2 | 81.4(5) |
| | | C1–In–Br | 104.5(4) |
| | | C6–In–Br | 105.0(4) |
| | | C1–In–C6 | 150.4(6) |
| | | Br…In…Br' | 179.39 |
| | | In…Br…In' | 142.92 |

Br' wird durch die Symmetrieroberung $1.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$ erhalten. – In' wird durch die Symmetrieroberung $1.5 - x, 0.5 + y, 1.5 - z$ erhalten.

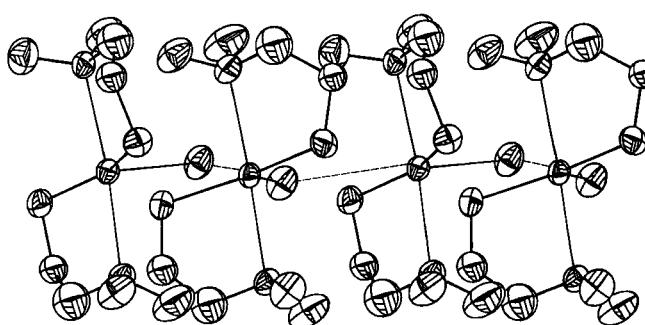


Abb. 2. Anordnung von **1** zu quasi-polymeren Ketten

Der Abstand von Indium zu dem direkt gebundenen Brom beträgt 264.4(2) pm. Der Vergleich mit anderen Indiumbromiden zeigt, daß die Bindung relativ lang ist, was auf die unsymmetrische Brückebildung zum nächsten Molekül zurückzuführen ist. So findet man für den Indium-

Brom-Abstand in Verbindungen mit kleineren Koordinationszahlen oder in Monomeren Werte von z. B. 246.6 bis 250.0 pm^[11] für (Mesitylen)₂In[InBr₄], 247.4(1)–252.1(1) pm für [2.2]Paracyclophan-indium-tetrabromoindat(III)^[12], 250–251 pm für In₂Br₄^[13,14] und 252.0(4) pm für InTeBr^[15]. Verbindungen mit verbrückenden Bromatomen oder mit höher koordiniertem Indium zeigen für den In–Br-Abstand erwartungsgemäß höhere Werte. So beträgt die Bindungslänge In–Br in InBr₃^[16] (Koordinationszahl 6) 265.3–267.9 pm, in (TMEDA)Li(μ-Br)₂In[CH(SiMe₃)₂]₂^[17] (verbrückendes Brom) 265.2(2)–265.6(2) pm und in Br₃In₃Co₄(CO)₁₅^[18] (verbrückendes Brom) 269.6–280.0 pm. Es zeigt sich somit, daß trotz der relativ großen Entfernung des zweiten Bromatoms von Indium in 1 (In···Br 397.5 pm) dieses die Koordinations- und Bindungssituation der übrigen Liganden am Indium ganz erheblich beeinflußt, so daß man eher von einem Grenzfall zwischen fünffach und sechsfach koordiniertem Indium im Festkörper sprechen kann.

Die Indium-Stickstoff-Abstände [253(1) und 251(1) pm] sind erheblich länger als die Summe der Kovalenzradien von 219 pm^[5] und liegen im obersten Bereich der Bindungslängen, die für ähnliche Systeme gefunden wurden. Dieser Bereich erstreckt sich von 213.8(5) pm in MeIn[MeNC(CH₄–N)₂]^[19] und 221(11) pm in MeInCl₂·(t-C₄H₉NH₂)^[20] über 233(1) bzw. 244(1) pm in EtInI₂·(Me₂NCH₂CH₂NMe₂)^[21] und 238(1) pm in Me₂InC₆H₄CH₂NET₂^[22] bis zu 260.3(3) bzw. 260.7(3) pm in Me[2,6-(Et₂NCH₂)₂C₆H₃]InCl^[23].

Die Indium-Kohlenstoff-Abstände betragen jeweils 216(1) pm und sind in guter Übereinstimmung mit denen anderer bekannter Verbindungen^[17]. Die Kohlenstoffatome der Propylgruppe sind fehlgeordnet. Abb. 1 zeigt die beiden Hauptkonformationen des Moleküls mit den beiden Hauptaufenthalts wahrscheinlichkeitsorten für die Atome C2 und C7. Die Werte für die Kohlenstoff-Stickstoff- und die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen liegen im erwarteten Bereich. Wegen der hohen thermischen Bewegung der Atome in der Propylkette, bedingt durch die Fehlordnung, weichen sie jedoch von den zu erwartenden Werten ein wenig ab. Die Atome In–C1–C2/C2a–C3–N1 und In–C6–C7/C7a–C8–N2 bilden jeweils einen Fünfring, der in der Envelope-Konformation vorliegt. Durch die Fehlordnung treten dabei beide Modifikationen auf. Die Atome C2 und C2a liegen 55(3) und 40(4) pm außerhalb der Ebene, die von den anderen Atomen des Fünfrings gebildet wird. Für C7 und C7a beträgt die Auslenkung 63(4) und 25(3) pm.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“* für finanzielle Unterstützung sowie der Fa. *E. Merck*, Darmstadt für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter trockenem, O₂-freiem Ar mittels Schlenk- und Vakuum-Techniken durchgeführt. Die Lösemittel wurden mit Na/Benzophenon getrocknet und unter Ar abdestilliert, um sie dann direkt zu verwenden. Die Schmelzpunktsbestimmungen und NMR-Messungen wurden in i. Vak. zugeschmolzenen Kapillaren bzw. NMR-Röhrchen durchgeführt. – ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WP 80 SY (80 bzw. 20.15 MHz) und Bruker WH 270 (270

bzw. 67.89 MHz) in C₆D₆ gegen TMS. – ¹⁹F-NMR: Bruker SXP (84.67 MHz) in C₆D₆ gegen CFCl₃, ext. – MS: Varian MAT 311 A (Elektronenstoßionisation, 70 eV). – CHN-Analysen: Perkin-Elmer 240 C-CHN-Elemental-Analyzer.

Bis[3-(dimethylamino)propyl]indiumbromid (1): Eine Lösung von 10.0 g (28.2 mmol) Indiumtribromid in 100 ml Diethylether wird bei Raumtemp. tropfenweise mit einer Lösung von 5.2 g (56.4 mmol) 3-(Dimethylamino)propyllithium in 50 ml Diethylether versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird der Ether i. Vak. entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und vom ausgesunkenen Lithiumbromid dekantiert. Nach Entfernen des Pentans i. Vak. verbleibt ein farbloser Feststoff, aus dem nach Sublimation (70 °C/0.01 mbar) 1 in farblosen Kristallen erhalten wird; Ausb. 7.9 g (76%), Schmp. 82 °C. – ¹H-NMR (C₆D₆, 20 °C): δ = 0.58 [t, 4H, (CH₂)₂In], 1.7–2.1 (m, 4H, 2 × CH₂), 1.91 [s, 12H, 2 × (CH₃)₂N], 2.12 (t, 4H, 2 × CH₂N). – ¹³C-NMR (C₆D₆, 20 °C): δ = 7.5 [s, (CH₂)₂In], 24.2 (s, 2 × CH₂), 43.1 [s, 2 × (CH₃)₂N], 61.7 (s, 2 × CH₂N).

C₁₀H₂₄BrInN₂ (367.0) Ber. C 32.72 H 6.59 In 31.28 N 7.63
Gef. C 31.93 H 7.01 In 31.77 N 8.25

Bis[3-(dimethylamino)propyl]indium-trifluoracetat (2): Zu einer Lösung von 10.0 g (31.0 mmol) Bis[3-(dimethylamino)propyl]indiumchlorid^[4] in 50 ml Acetonitril werden bei Raumtemp. 4.2 g (30.9 mmol) Natriumtrifluoracetat gegeben, und das Reaktionsgemisch wird 6 h gerührt. Die nach Filtration vom ausgesunkenen Natriumchlorid erhaltene farblose Lösung wurde i. Vak. eingeengt. Der verbleibende farblose Feststoff ergibt nach Sublimation bei 80 °C/0.1 mbar 2 als farblose Kristalle; Ausb. 11.5 g (93%), Schmp. 93 °C. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 400 (1) [M⁺], 372 (2) [M⁺ – CO], 314 (4) [M⁺ – C₅H₁₂N], 287 (23) [M⁺ – CO₂CF₃], 220 (4) [InC₅H₁₂NF⁺], 202 (10) [InC₅H₁₃N⁺], 115 (8) [In⁺], 86 (27) [C₅H₁₂N⁺], 84 (6) [C₅H₁₀N⁺], 58 (100) [C₃H₈N⁺], 44 (3) [C₂H₆N⁺], 42 (7) [C₂H₄N⁺]. – ¹H-NMR (C₆D₆, 20 °C): δ = 0.61 [t, 4H, (CH₂)₂In], 1.81 (tt, 4H, 2 × CH₂), 2.16 [s, 12H, 2 × (CH₃)₂N], 2.28 (t, 4H, 2 × CH₂N). – ¹³C-NMR (C₆D₆, 20 °C): δ = 9.6 [s, (CH₂)₂In], 23.8 (s, 2 × CH₂), 45.4 [s, 2 × (CH₃)₂N], 62.5 (s, 2 × CH₂N), 117.7 [q, CF₃ mit ¹J(¹⁹F¹³C) = 290 Hz], 161.3 [q, CO mit ²J(¹⁹F¹³C) = 35 Hz]. – ¹⁹F-NMR (C₆D₆, 20 °C): δ = –84.3.

C₁₂H₂₄F₃InN₂O₂ (400.15) Ber. C 36.02 H 6.05 N 7.00
Gef. C 36.45 H 6.35 N 7.19

Bis[3-(dimethylamino)propyl]indium-pentafluorphenolat (3): Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 5.30 g (27.0 mmol) Pentafluorphenol in 60 ml Diethylether gibt man 16.9 ml (27.0 mmol) einer n-Butyllithiumlösung (1.6 M in Hexan). Anschließend werden 8.70 g (27.0 mmol) Bis[3-(dimethylamino)propyl]indiumchlorid zugefügt, und das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Dekantieren vom Feststoff wird die klare Lösung eingeengt. Der zurückbleibende farblose, glasartige Feststoff wird in heißem Toluol aufgenommen. Nach Abkühlen fällt aus dieser Lösung 3 in farblosen Kristallen aus; Ausb. 9.8 g (80%), Schmp. 114 °C. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 287 (6) [M⁺ – OC₆F₅], 183 (21) [OC₆F₅⁺], 115 (28) [In⁺], 86 (19) [C₅H₁₂N⁺], 84 (7) [C₅H₁₀N⁺], 58 (100) [C₃H₈N⁺], 44 (8) [C₂H₆N⁺], 42 (12) [C₂H₄N⁺]. – ¹H-NMR (C₆D₆, 20 °C): δ = 0.50 [t, 4H, (CH₂)₂In], 1.6–1.8 (m, 4H, 2 × CH₂), 1.90 (t, 4H, 2 × CH₂N), 2.26 [s, 12H, 2 × (CH₃)₂N]. – ¹³C-NMR (C₆D₆, 20 °C): δ = 8.9 [s, (CH₂)₂In], 22.3 (s, 2 × CH₂), 45.4 [s, 2 × (CH₃)₂N], 61.8 (s, 2 × CH₂N), Signale für C₆F₅ nicht detektiert. – ¹⁹F-NMR (C₆D₆, 20 °C): δ = 166–168 (m, 2-F und 6-F), 170–171.5 (m, 3-F und 5-F), 181.5–185.5 (m, 4-F).

C₁₆H₂₄F₅InN₂O (470.2) Ber. C 40.87 H 5.15 N 5.96
Gef. C 40.21 H 4.96 N 5.76

Bis[3-(dimethylamino)propyl]ethylindium (4): Eine auf 0°C gekühlte Lösung eines aus 0.29 g (12.0 mmol) Magnesium und 0.92 ml (12.0 mmol) Ethylbromid in 30 ml Diethylether hergestellten Grignard-Reagenzes wird tropfenweise mit einer Lösung von 3.2 g (10.0 mmol) Bis[3-(dimethylamino)propyl]indiumchlorid in 30 ml Diethylether versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 12 h zum Sieden erhitzt, Unlösliches abfiltriert und die klare Lösung i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen und die Mischung erneut filtriert. Nach fraktionierter Destillation wird **4** als farblose Flüssigkeit erhalten; Ausb. 1.8 g (57%), Sdp. 78°C/0.02 mbar. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 287 (16) [$M^+ - C_2H_5$], 230 (100) [$M^+ - C_5H_{12}N$], 201 (18) [$InC_5H_{12}N^+$], 173 (7) [$InC_8H_8N^+$], 144 (3) [$InC_2H_5^+$], 115 (58) [In^+], 86 (74) [$C_5H_{12}N^+$], 84 (8) [$C_5H_{10}N^+$], 58 (94) [$C_3H_8N^+$], 56 (2) [$C_3H_6N^+$], 44 (6) [$C_2H_6N^+$], 42 (12) [$C_2H_4N^+$]. – 1H -NMR (C_6D_6 , 20°C): δ = 0.52–0.67 [m, 6H, ($CH_2)_2In$ und CH_2CH_3], 1.50 (t, 3H, CH_2CH_3), 1.63–1.78 (m, 4H, 2 \times CH_2), 1.79 [s, 12H, 2 \times ($CH_3)_2N$], 1.99 (t, 4H, 2 \times CH_2N). – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 20°C): δ = 5.4 [s, ($CH_2)_2In$], 7.8 (s, CH_3CH_2), 13.2 (s, CH_3CH_2), 26.1 (s, 2 \times CH_2), 46.2 [s, 2 \times ($CH_3)_2N$], 65.1 (s, 2 \times CH_2N).

$C_{12}H_{29}InN_2$ (316.2) Ber. C 45.58 H 9.25 N 8.86
Gef. C 45.70 H 9.06 N 8.64

Bis[3-(dimethylamino)propyl]isopropylindium (5): Analog zur Darstellung von **4** wird durch die Umsetzung eines aus 0.44 g (18.6 mmol) Magnesium und 2.3 g (18.6 mmol) Isopropylbromid in 50 ml Diethylether hergestellten Grignard-Reagenzes mit einer Lösung von 5.0 g (15.5 mmol) Bis[3-(dimethylamino)propyl]indiumchlorid in 50 ml Diethylether nach fraktionierter Destillation **5** als farblose Flüssigkeit erhalten; Ausb. 3.0 g (59%), Sdp. 102°C/0.1 mbar. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 287 (100) [$M^+ - C_3H_7$], 244 (21) [$M^+ - C_5H_{12}N$], 202 (58) [$InC_5H_{13}N^+$], 201 (7) [$InC_5H_{12}N^+$], 115 (35) [In^+], 86 (50) [$C_5H_{12}N^+$], 84 (13) [$C_5H_{10}N^+$], 58 (98) [$C_3H_8N^+$], 44 (11) [$C_2H_6N^+$], 43 (8) [$C_3H_7^+$], 42 (17) [$C_2H_4N^+$]. – 1H -NMR (C_6D_6 , 20°C): δ = 0.56 [t, 4H, ($CH_2)_2In$], 0.98 [sept, 1H, ($CH_3)_2CH$], 1.67 [d, 6H, ($CH_3)_2CH$], 1.90 [s, 12H, 2 \times ($CH_3)_2N$], 1.97 (t, 4H, 2 \times CH_2N), 1.99–2.02 (m, 4H, 2 \times CH_2). – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 20°C): δ = 7.9 [s, ($CH_2)_2In$], 17.5 (s, $CHIn$), 24.6 [s, ($CH_3)_2CH$], 26.5 (s, 2 \times CH_2), 46.4 [s, 2 \times ($CH_3)_2N$], 64.3 (s, 2 \times CH_2N).

$C_{13}H_{31}InN_2$ (330.2) Ber. C 47.28 H 9.46 In 34.77 N 8.48
Gef. C 46.83 H 9.38 In 35.07 N 8.25
Molmasse 347 (kryoskop. in C_6H_6)

tert-Butylbis[3-(dimethylamino)propyl]indium (6): Eine Lösung von 2.58 g (8.0 mmol) Bis[3-(dimethylamino)propyl]indiumchlorid in 40 ml Diethylether wird bei 0°C tropfenweise mit 4.7 ml einer *tert*-Butyllithiumlösung (1.7 mol/l in Pentan) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 12 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend das ausgefallene Lithiumchlorid abgefiltert. Das klare Filtrat wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Nach erneuter Filtration und Entfernen des Lösemittels wird fraktioniert destilliert, wobei **6** als farblose Flüssigkeit erhalten wird; Ausb. 1.4 g (45%), Sdp. 104°C/0.02 mbar. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 287 (63) [$M^+ - C_4H_9$], 258 (38) [$M^+ - C_5H_{12}N$], 202 (58) [$InC_5H_{13}N^+$], 201 (7) [$InC_5H_{12}N^+$], 115 (43) [In^+], 86 (49) [$C_5H_{12}N^+$], 84 (14) [$C_5H_{10}N^+$], 58 (100) [$C_3H_8N^+$], 57 (16) [$C_4H_9^+$], 44 (9) [$C_2H_6N^+$]. – 1H -NMR (C_6D_6 , 20°C): δ = 0.49 [t, 4H, ($CH_2)_2In$], 1.25 [s, 9H, ($CH_3)_3C$], 1.64–1.80 [m, 4H, 2 \times CH_2], 1.96 [t, 4H, 2 \times CH_2N], 1.97 [s, 12H, 2 \times ($CH_3)_2N$]. – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 20°C): δ = 9.0 [s, ($CH_2)_2In$], 25.8 (s, 2 \times CH_2), 30.2 [s, ($CH_3)_3C$], 33.4 [s, ($CH_3)_3C$], 46.9 [s, 2 \times ($CH_3)_2N$], 64.7 (s, 2 \times CH_2N).

$C_{14}H_{33}InN_2$ (344.25) Ber. C 48.85 H 9.66 N 8.14
Gef. C 48.63 H 9.43 N 8.04

H. Schumann, F. H. Görlitz, T. D. Seuß, W. Wassermann

Röntgenstrukturanalyse von **1**^[24]: Die kristallographischen Daten, Angaben zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tab. 3 aufgeführt. Ein Einkristall wurde auf einem Glasfaden befestigt, und durch Kleinst-Quadrat-Anpassung an die 2Θ -Werte von 25 Reflexen im Bereich $20.2^\circ \leq 2\Theta \leq 23.2^\circ$ wurden die Gitterkonstanten ermittelt. Kontrollreflexe wurden jede Stunde gemessen: Maximale Intensitätschwankung 6.5% verursacht durch geringe Bewegung des Kristalls. Eine entsprechende Korrektur des Datensatzes wurde vorgenommen^[25]. Die Meßdaten wurden einer Lorentz-, Polarisations- und einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS)^[26] (min/max. Absorptionskorrekturfaktor 0.644/1.125) unterzogen. Die anomale Dispersion wurde berücksichtigt^[27]. Die Position der Schweratome wurde über eine Patterson-Synthese ermittelt (SHELXS-86)^[28]. In der anschließenden Differenz-Fourier-Synthese wurden alle Nicht-Wasserstoffatome lokalisiert (SHELX-76)^[29]. Die Wasserstoffpositionen für die beiden Fehlordnungen wurden berechnet ($d_{C-H} = 95$ pm)^[30] und mit konstantem, isotropem Temperaturfaktor ($U_{iso} = 0.05 \text{ \AA}^2$) dem Modell beigefügt. Die Verfeinerung erfolgte durch „Kleinst-Quadrat“-Berechnung. Die Atomformfaktoren für In, Br, N und C wurden von Cromer und Mann^[31], für Wasserstoff von Stewart, Davidson und Simpson^[32] übernommen. Die Datenreduktion erfolgte mit Hilfe der SDP-Programmbibliothek^[25].

Tab. 3. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **1**

Summenformel $C_{10}H_{24}BrInN_2$; Molmasse 363.00 g/mol; Gitterkonstanten $a = 1080.4(4)$, $b = 1255.4(3)$, $c = 1168.9(7)$ pm, $\beta = 108.26(4)^\circ$; Zellvolumen $1505(1) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$; $Z = 4$; $d_{ber} = 1.601 \text{ g/cm}^3$; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; Meßgerät: Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD-4; Strahlung Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ pm; Monochromator Graphiteinkristall; Kristallgröße 0.25 \times 0.36 \times 0.34 mm 3 ; Meßtemperatur: Raumtemperatur; Abtastmodus 0–20; Meßbereich $2 \leq 2\Theta \leq 53^\circ$; h, k, l Grenzen 0 \rightarrow 13, 0 \rightarrow 15, -14 \rightarrow 14; Gemessene Reflexe 3441; unabhängige Reflexe 1450 ($R = 0.0219$); Zahl der beobachteten Reflexe 1345 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; $\mu = 40.25 \text{ cm}^{-1}$; max. Shift/Error (Δ/σ) -0.001; Restelektronendichte max. 0.755, min. -0.854 e \AA^{-3} ; Anzahl der verfeinerten Parameter 115; Parameter/ F_o -Verhältnis 11.7; $R = \sum ||F_o|| - |F_c|| / \sum |F_o|| = 0.0637$, $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum F_o^2]^{1/2} = 0.0673$; Gewichtung $w = 2.1005 / [o^2(F_o) + 0.000525 \cdot F_o^2]$

CAS-Registry-Nummern

1: 136975-21-8 / **1** (Cl statt Br): 128247-12-1 / **2:** 136947-73-4 / **3:** 136947-74-5 / **4:** 136947-75-6 / **5:** 137003-11-3 / **6:** 137003-12-4 / InBr₃; 13465-09-3 / ($CH_3)_2N(CH_2)_3Li$: 56633-21-7

[1] K.-H. Thiele, E. Langguth, G. E. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 462, 152.

[2] A. Shakoob, K. Jacob, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 489, 115.

[3] K. S. Lee, P. G. Williard, J. W. Suggs, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299, 311.

[4] H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, *Polyhedron* **1990**, 9, 353.

[5] M. Khan, R. C. Steevens, D. G. Tuck, J. G. Noltes, P. W. R. Corfield, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3407.

[6] M. Hostalek, L. Pohl, A. Brauers, P. Balk, V. Frese, H. Hardtdegen, R. Hövel, G. K. Regel, A. Molassioti, M. Moser, F. Scholz, H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1989**, 145, 205.

[7] H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, O. Just, A. Dietrich, L. Pohl, M. Hostalek, M. Lokai, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1113.

[8] L. Pohl, M. Hostalek, H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, A. Brauers, G. K. Regel, R. Hövel, P. Balk, F. Scholz, *J. Cryst. Growth* **1991**, 107, 309.

[9] H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1567.

[¹⁰] C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, **1976**.

[¹¹] J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 367; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 386.

[¹²] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 265.

[¹³] H. P. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B*, **1987**, *42*, 251.

[¹⁴] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 113.

[¹⁵] R. Kniep, A. Wilms, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 763.

[¹⁶] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *563*, 27.

[¹⁷] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 139, und darin enthaltene Referenzen.

[¹⁸] P. D. Cradwick, D. Hall, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 251.

[¹⁹] A. M. Arif, D. C. Bradley, H. Dawes, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, B. Hussain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2159.

[²⁰] M. Veith, O. Recktenwald, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 19.

[²¹] M. A. Khan, C. Peppe, D. G. Tuck, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 17.

[²²] H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, A. Dietrich, F. H. Görlitz, L. Pohl, M. Hostalek, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2093.

[²³] H. Schumann, W. Wassermann, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 11.

[²⁴] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55854, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[²⁵] B. A. Frenz, *Enraf-Nonius, SDP – Plus Structure Determination Package*, Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft, **1985**.

[²⁶] N. Walker, D. Stewart, *Acta Crystallogr., Sect A*, **1983**, *39*, 158.

[²⁷] D. T. Cromer, D. Libermann, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1891.

[²⁸] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.

[²⁹] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, **1976**.

[³⁰] M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1213.

[³¹] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect A*, **1968**, *24*, 3175.

[³²] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175.

[253/91]