

# Synthese und Eigenschaften von $iPr_2InCl$ , $iPrInCl_2$ und $(iPr_2InNHtBu)_2$

Bernhard Neumüller

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

Eingegangen am 2. August 1989

**Key Words:** Indium, trialkyl derivatives / Dialkylchloroindium / Alkyldichloroindium / Alkyllindium dialkylamides

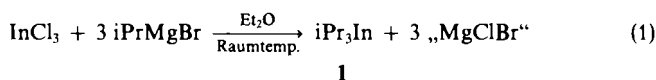
## Synthesis and Properties of $iPr_2InCl$ , $iPrInCl_2$ , and $(iPr_2InNHtBu)_2$

The reactions of triisopropylindium (1) with half an equivalent or two equivalents of indium(III) chloride leads to  $iPr_2InCl$  (2) and  $iPrInCl_2$  (3), respectively.  $(iPr_2InNHtBu)_2$  (4) can be synthesized from 2 and  $LiNHtBu$ . According to NMR, IR, and RE studies, 2–4 form dimers in solution and solid state. The X-ray analysis of 4 is reported.

Indiumorganyle stellen eine in den letzten Jahren immer interessanter werdende Substanzgruppe dar – nicht zuletzt aufgrund der Möglichkeit des Einsatzes elementorganischer Indiumverbindungen als Basis für die Chemical-vapor-deposition-(CVD-)Darstellung von Indiumphosphid. Trotzdem ist das Wissen über Bildung und Eigenschaften der metallorganischen Verbindungen des Indiums noch sehr bruchstückhaft. Neben einfachen Vertretern der Substanzklassen  $R_2InCl$  ( $R = Me^{1-3}$ ,  $Et^{4,5}$ ,  $Ph^6$ ,  $CH_2Ph^7$ ,  $CH_2SiMe_3^8$ ) und  $RInCl_2$  ( $R = Me^{9,10}$ ,  $Ph^6$ ,  $CH_2Ph^7$ ,  $CH_2SiMe_3^8$ ) sind nur  $[(Me_3Si)_3CInCl_2(\mu-Cl)Li(THF)_3]^{11}$ ,  $[(Me_3Si)_3Si]_2In(\mu-Cl)_2Li(THF)_2]^{12}$  und  $tBu_2InCl^{13,14}$  mit sterisch anspruchsvolleren Resten bekannt. In diesem Artikel soll näher auf  $iPr_{3-n}InCl_n$  ( $n = 1-3$ ) und deren Umsetzungen eingegangen werden. Der  $iPr$ -Rest kommt dabei in seiner sterischen Wirksamkeit der *tert*-Butylgruppe nahe. Gleichzeitig kann die Isopropylgruppe als Sonde für die Konfiguration in der NMR-Spektroskopie eingesetzt werden.

## Synthese und Eigenschaften von $iPr_2InCl$ (2) und $iPrInCl_2$ (3)

Triisopropylindium kann direkt aus Indiumtrichlorid und Isopropylmagnesiumbromid in Diethylether dargestellt werden (Gl. 1)<sup>15,16</sup>.



Die erzielte Ausbeute von ca. 66% entspricht der auf der Reaktion von In-Mg-Legierung und  $iPrBr$  basierenden<sup>16</sup>. Der Einsatz von Lithiumalkylen zur Darstellung von  $R_{3-n}InCl_n$  liefert normalerweise geringere Ausbeuten, wahrscheinlich aufgrund des höheren Reduktionspotentials von  $RLi$  gegenüber magnesiumorganischen Verbindungen. Meist wird die Bildung von metallischem Indium als Nebenreaktion beobachtet<sup>14</sup>.

$iPr_3In$  wird durch thermische Zersetzung des bei der Synthese anfallenden Etherkomplexes als hellgelbes Öl gewonnen. Die selbstentzündliche, mit Luftsauerstoff heftig reagierende Substanz dunkelt innerhalb von Wochen, selbst unter Argon bei 5°C, langsam nach.

Eine kryoskopische Molmassenbestimmung (benzolische Lösung,  $c = 0.11$  M, 221 g/mol) und die Ergebnisse der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -

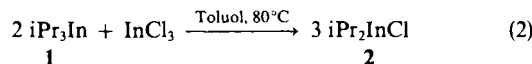
NMR-Spektren sprechen für das Vorliegen von monomerem 1 in Lösung. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt ein  $AB_6$ -Spinsystem, bestehend aus einem Multipllett bei  $\delta = 1$  für den Methinwasserstoff und einem Dublett bei  $\delta = 1.42$  für die Methylgruppen. Die  $^{13}C$ -Resonanzen liegen mit 26.5 (Methin-C) und  $\delta = 23.4$  (Methyl-C) im erwarteten Bereich (NMR-Parameter von 1–4 siehe Tab. 1).

Tab. 1. NMR-Parameter von  $iPr_{3-n}InCl_n$  (1–3) und  $(iPr_2InNHtBu)_2$  (4)

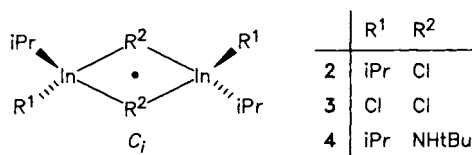
Verbindung	$\delta(^1H)$		$\delta(^{13}C)$	
	$HC(CH_3)_2$	$HC(CH_3)_2$	$CC_2$	$CC_2$
$iPr_3In$ (1) <sup>b)</sup>	1.00 <sup>a)</sup>	1.42	26.5	23.4
$iPr_2InCl$ (2) <sup>b)</sup>	1.42 <sup>a)</sup>	1.34	28.9	22.3
$iPrInCl_2$ (3) <sup>c)</sup>	1.53 <sup>a)</sup>	1.26	28.1	21.8
$(iPr_2InNHtBu)_2$ (4) <sup>b,d)</sup>	1.13 <sup>b,e)</sup>	1.40	20.5	23.87
		1.47 <sup>d)</sup>		23.90 <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup>  $AB_6$ -Spinsystem. – <sup>b)</sup> Messung in  $C_6D_6$ . – <sup>c)</sup> Messung in  $CD_3CN$ . – <sup>d)</sup> Diastereotope Methylgruppen. – <sup>e)</sup>  $AB_3C_3$ -Spinsystem. – <sup>f)</sup>  $\delta(^1H)$  NH: 1.34,  $(CH_3)C$ : 0.97;  $\delta(^{13}C)$   $C_3C$ : 34.3,  $C_3C$ : 50.8.

Von den gängigen Methoden zur Darstellung von Dialkyl(aryl)indium-halogeniden<sup>2)</sup> ist die Kommutierungsreaktion von Trialkyl(aryl)indium mit Indiumtrihalogenid eine der meist angewendeten (Gl. 2).



Die Reaktionspartner werden in Toluol 6 Stunden bei 80°C erhitzt. Dabei bildet sich in der Hitze gut lösliches farbloses 2, das beim Abkühlen als sehr feine, lange Nadeln anfällt. Es können Ausbeuten von ca. 97% erzielt werden. Die kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol ergab 424 g/mol ( $n = 1.79$ ,  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  M, berechneter Wert: 472.9 g/mol). Das läßt auf dimeren Einheiten ( $iPr_2InCl$ ) schließen. Die NMR-Spektren belegen die Äquivalenz aller Isopropylgruppen in 2. Die  $\delta$ -Werte sind erwartungsgemäß durch die elektronegativen Cl-Substituenten nach tieferem Feld verschoben.



Dimere Einheiten von  $R_2InX$  werden normalerweise auch im EI-Massenspektrum beobachtet<sup>6,14</sup>. Im Falle von 2 wird als größte Masse 429 ( $M - C_3H_7$ )<sup>+</sup> gefunden (Tab. 2).

Die IR- und Raman-Untersuchungen sprechen für eine lokale  $C_i$ -Symmetrie im festen Zustand, d.h., für das Gerüst  $In_2Cl_2$

wird Alternativverbot beobachtet. Die Lage der IR- und RE-Daten ist mit 244, 215 bzw. 230, 200  $\text{cm}^{-1}$  typisch für In-Cl-Ringschwingungen<sup>2,17)</sup> (vgl. Tab. 3).

Tab. 2. Auszug aus den EI-Massenspektren von 2–4 (70 eV, rel. Int. in %)

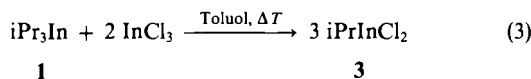
Verb.	<i>m/z</i>	rel. Int.	Fragment
2	429	7.24	(M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup>
	236	13.23	(M/2) <sup>+</sup>
	201	58.97	[In(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	115	100.0	(In) <sup>+</sup>
3	421	3.88	(M – Cl) <sup>+</sup>
	343	5.30	(M – 2Cl – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup>
	201	6.98	[In(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	115	39.64	(In) <sup>+</sup>
4	503	100.0	(M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup>
	417	21.80	(M – 3C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup>
	302	12.87	(In <sub>2</sub> HNC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sup>+</sup>
	115	24.85	(In) <sup>+</sup>

Tab. 3. Wichtige IR- und RE-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ] für die Vierring-Gerüste von 2–4<sup>b)</sup>

Verb.	$\nu_{\text{InCl(N)}, \text{Ring}}$		$\nu_{\text{InCl(Cl)}, \text{terminal}}$	
	IR ( <i>A<sub>g</sub></i> )	RE ( <i>A<sub>g</sub></i> )	IR ( <i>A<sub>g</sub></i> )	RE ( <i>A<sub>g</sub></i> )
2	244 w-m	230 m	502 m	500 sh, m
	215 w-m	200 m	462 w	461 vs
3	240 sh, m	249 s, br	InC 486 m-w	486 s
	219 s	a)	InCl 316 s	304 m
4	556 m-s	a)	478 m	a)
	534 m-s	524 vw	459 m	459 s

a) Nicht beobachtet. – b) IR: Verreibung in Nujol, RE: kristallin in Kapillare.

Im Gegensatz zu 2, das sich bei Raumtemperatur in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan oder Toluol im geringen Maße löst, ist *i*PrInCl<sub>2</sub> (3) sehr schwer löslich. Die Darstellung erfolgt wieder aus einer Kommutierungsreaktion von *i*Pr<sub>3</sub>In und InCl<sub>3</sub> (Gl. 3).



Der Reaktionsansatz muß dabei in Toluol 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt werden, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Kürzere Reaktionszeiten oder niedrigere Temperaturen führen zu einer Mischung von *i*PrInCl<sub>2</sub> und *i*Pr<sub>2</sub>InCl. Beim Abkühlen der Reaktionslösung fällt 3 als winzige farblose Nadelchen aus. 3 kann in 83% Ausbeute mit einem Zersetzungspunkt von 165°C isoliert werden. Es ist anzunehmen, daß 3 in Lösung auch als Dimer vorliegt. <sup>1</sup>H-NMR-Messungen in CD<sub>3</sub>CN liefern für 3 ein Multiplett bei  $\delta = 1.53$  [HC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und ein Dublett bei  $\delta = 1.26$  [HC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (A<sub>B</sub><sub>6</sub>-Spinsystem, vgl. Tab. 1). Die Einführung eines weiteren elektronegativen Cl-Substituenten bewirkt also eine weitere Tieffeldverschiebung des Methin-Protonensignals. Für das sekundäre C-Atom der *i*Pr-Gruppe wird ein breites Signal bei  $\delta = 28.1$  im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gefunden. Im EI-Massenspektrum von 3 wurde als höchste Masse (M – Cl)<sup>+</sup> = 421 (MS vgl. Tab. 2) gemessen.

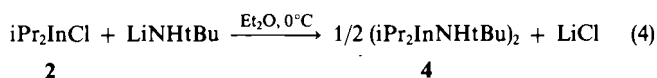
Liegt *i*PrInCl<sub>2</sub> im Festkörper wieder als Dimer mit weitgehend erfüllter C<sub>i</sub>-Symmetrie (Abb. 2) vor, muß für die Ringschwingungen, wie für die Schwingungen der direkt daran gebundenen terminalen Atome Alternativverbot gelten. Von den vier Ringschwingungen werden drei beobachtet. Sie genügen dem Alternativverbot und liegen mit 240, 219  $\text{cm}^{-1}$  (IR) bzw. 249  $\text{cm}^{-1}$  (RE) im erwarteten Bereich.

#### Darstellung von (*i*Pr<sub>2</sub>InNHtBu)<sub>2</sub> (4)

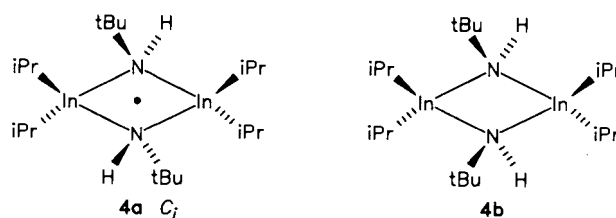
Zur Synthese von Verbindungen mit Indium-Stickstoff-Gerüst finden hauptsächlich zwei Methoden Anwendung:

- 1) Die Umsetzung von Indiumtrialkylen mit sekundären Aminen unter Abspaltung von Alkanen<sup>18–23)</sup>.  
R<sub>3</sub>In + HNR<sub>2</sub> → R<sub>2</sub>In-NR<sub>2</sub> + HR
- 2) Reaktion von Amidinen mit Indium-Halogen-Verbindungen<sup>22)</sup>.  
R<sub>2</sub>InX + LiNR<sub>2</sub> → R<sub>2</sub>In-NR<sub>2</sub> + LiX

Für die Darstellung von 4 wurde auf 2) zurückgegriffen. Wenn 2, suspendiert in Diethylether, mit einer äquimolaren Menge LiNHtBu-Lösung in Et<sub>2</sub>O bei 0°C versetzt wird, färbt sich die Mischung gelb-braun (Gl. 4). Aus der nun klaren Lösung fällt nach einiger Zeit farbloses LiCl. Aufarbeitung und Umkristallisieren aus *n*-Pentan liefert gut ausgebildete, farblose Kristalle von 4 in 67% Ausbeute.



4, das sich bei 155°C im geschlossenen Rohr unter Braunfärbung zersetzt, ist im Gegensatz zu 2 und 3 in *n*-Pentan sehr gut löslich. Auch hat die Stabilität gegen Luftsauerstoff und -feuchtigkeit gegenüber den sehr empfindlichen Indiumalkylhalogeniden 2 und 3 beträchtlich zugenommen. Das <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 4 belegt das in Gl. 4 formulierte dimere Molekül anhand der Existenz chemisch verschiedener Methylgruppen. Eine kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol ergab den Wert von 556 g/mol (berechnet 546.26 g/mol).



4a und 4b würden die Existenz geometrisch verschiedener Methylgruppen an den Isopropyl-Fragmenten erklären. Von den zwei verschiedenen sterischen Anordnungen ist diejenige mit „trans“-Anordnung der *tert*-Butyl-Gruppen zu favorisieren. Die Entscheidung für oder gegen eine der Anordnungen läßt sich über die IR- und RE-Spektren treffen. Obwohl nur 3 der 4 Indium-Ringschwingungen beobachtet werden konnten, läßt ihre Abfolge keinen Zweifel am Vorliegen des Alternativverbots zu [556, 534  $\text{cm}^{-1}$  (IR); 524  $\text{cm}^{-1}$  (RE); vgl. Tab. 3]. Der damit aus den IR- und RE-Daten abgeleitete Strukturvorschlag 4a konnte durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden.

#### Kristallstrukturanalyse von (*i*Pr<sub>2</sub>InNHtBu)<sub>2</sub> (4)

Verbindung 4 liegt im kristallinen Zustand als „trans“-Isomer 4a mit C<sub>i</sub>-Symmetrie vor. Der zentrale Indium-Stickstoff-Vierring ist

damit planar und unterscheidet sich hierin nicht von anderen bis dahin untersuchten Substanzen mit  $In_2N_2$ -Gerüst (vgl. Abb. 1, 2; die Tab. 4–6 enthalten Daten zur Messung und Verfeinerung, Bindungswinkel und -abstände sowie die Atomkoordinaten). In–N-Bindungslängen von 223.4(4) pm sind ebenso charakteristisch, unabhängig von dem am Stickstoff gebundenen Substituenten, für diese Verbindungsklasse<sup>19–22)</sup> (Vergleichsdaten in Tab. 7).

Tab. 4. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 4

Formel  $C_{20}H_{18}In_2N_2$ , Molmasse 546.26. – Kristallabmessungen  $1.10 \times 0.35 \times 0.31$  mm;  $a = 939.6(1)$ ,  $b = 1657.3(2)$ ,  $c = 1674.0(2)$ ;  $\beta = 97.9(3)^\circ$ . –  $V = 2582.0(6) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{\text{form.}} = 1.405$  g/cm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 4$ . – CAD4-Vierkreisdiffraktometer,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha, \text{Graphitmonochromator}) = 16.48$  cm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 71.069$  pm, numerische Absorptionskorrektur,  $T = 193$  K,  $F_{000} = 1120$ . – Datensatz: unabhängige Reflexe 3424 ( $4^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ ), davon  $[F_o \geq 2\sigma(F_o)]$  3201. – Strukturlösung und -verfeinerung: Patterson-Methode SHELXS-86<sup>28)</sup>, SHELX-76<sup>28)</sup>. –  $R = 0.042$ ,  $R_w = 0.035$ ,  $w = 1/(\sum |F_o|^2)$ ; max. Restelektronendichte 0.58 e/pm<sup>3</sup> · 10<sup>6</sup>

Tab. 5. Ausgewählte Bindungswinkel [°] und -abstände [pm] von 4

In1–N1	223.4 (3)	N1–In1–N1'	83.1 (1)
In1–N1'	223.4 (3)	In1–N1–In1'	96.9 (1)
In1–C2	219.0 (5)	C2–In1–C3	123.5 (3)
In1–C3	218.5 (6)	N1–In1–C2	105.3 (2)
N1–C1	148.9 (5)	N1–In1–C3	116.2 (3)
C1–C11	153.1 (8)	C2–In1–N1'	115.3 (2)
C1–C12	150.3 (8)	C3–In1–N1'	106.4 (2)
C1–C13	153.0 (7)	In1–N1–C1	124.4 (3)
C2–C21	152.6 (8)	In1'–N1–C1	123.0 (3)
C2–C22	153.0 (8)	N1–C1–C12	109.2 (4)
C3–C31	149.9 (9) <sup>a)</sup>	N1–C1–C13	109.2 (4)
C3–C32	139.0 (10) <sup>a)</sup>	In1–C2–C21	112.8 (3)
In1...In1'	334.2 (1)	In1–C2–C22	110.7 (4)
		In1–C3–C31	114.9 (4)
		In1–C3–C32	118.3 (5)

<sup>a)</sup> Kurze C–C-Abstände bedingt durch Fehlordnung.

Anscheinend ist der sterische Anspruch der Substituenten nur von untergeordneter Bedeutung für die In–N-Bindungslängen. Dagegen unterliegt der Vierring der größten bisher beobachteten rautenförmigen Verzerrung in  $In_2N_2$ -Systemen mit tetraedrisch koordinierten Ringatomen. Der In1–N1–In1'- und N1–In1–N1'-Innenwinkel beträgt 96.9(1) bzw. 83.1(1)°. Größere Abweichungen von der idealen quadratischen Geometrie wurde in  $(Me_2InNCMe_2)_2$  mit 100.5(2) und 79.5(2)° (In–N–In' bzw. N–In–N') gemessen, wobei dort trigonal planar koordinierte N-Atome vorliegen<sup>20)</sup>. Ein kleiner Ring-Innenwinkel N1–In1–N1', d.h. eine starke Verzerrung der tetraedrischen Umgebung, bedingt eine Auf-

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren [ $pm^2$ ] von 4

Atom	x/a	x/b	x/c	$U_{\text{iso}}$
In1	6829 (<1)	3210 (<1)	435 (<1)	326 (1)
N1	7886 (4)	2120 (2)	802 (2)	348 (10)
C1	7434 (5)	1573 (3)	1426 (2)	461 (15)
C11	8425 (8)	837 (3)	1530 (3)	641 (22)
C12	5904 (7)	1315 (4)	1173 (4)	687 (23)
C13	7521 (9)	2029 (4)	2227 (3)	689 (24)
C2	8342 (5)	4224 (3)	950 (3)	456 (15)
C21	9859 (6)	3898 (4)	1192 (4)	621 (20)
C22	7800 (8)	4634 (4)	1670 (4)	675 (23)
C3	4514 (6)	3358 (6)	465 (4)	960 (31)
C31	4085 (8)	3496 (6)	1285 (4)	820 (30)
C32	3656 (8)	3716 (11)	-182 (5)	1267 (76)

Tab. 7. Vergleich von wichtigen Atomabständen [pm] in Verbindungen mit In–N-Vierring-Gerüst

Verbindung	In–C	In–N	In...In <sup>a)</sup>	Lit.
$(iPr_2InNHtBu)_2$ (4)	218.8 (5) 219.5 (5)	223.1 (4)	334.3 (1)	
$(Me_2InNMe_2)_2$	216.8 (19) 217.0 (18)	222.5 (13) 224.7 (13)	327.8 (2)	10)
$(Me_2InNCMe_2)_2$	211.9 (10) 216.4 (12)	219.5 (4) 219.4 (4)	337.5 (1)	20)
$[Me_2InN(Me)Ph]_2$	214.9 (4) 215.6 (4)	228.0 (2) 228.4 (2)	336.3 (0)	21)
$(Me_2InNEt_2)_2$	214.7 (3) 217.1 (4)	223.4 (3) 223.6 (3)	326.9 (1)	22)
$[Me_2InN(iPr)_2]_2$	215.9 (6) 219.5 (6)	224.2 (6) 228.4 (6)	322.4 (1) 322.4 (1)	22)
$[Me_2InN(SiMe_3)_2]_2$	216.1 (6) 216.3 (6)	230.4 (5) 230.5 (5)	327.0 (1)	22)

<sup>a)</sup> Im In–N-Vierring.

weitung des exocyclischen Winkels C2–In1–C3 auf 123.5(3)°. Die Indium–Kohlenstoff-Abstände von 219.0(5) und 218.5(6) pm (In1–C2 bzw. In1–C3) liegen an der oberen Grenze der bekannten Werte in nichtionischen Indiumverbindungen. Nur sterisch noch anspruchsvollere Reste wie *tert*-Butyl verursachen größere Bindungslängen. So werden in  $(tBu_2InOEt)_2$  C-Abstände von 220.6(18) und 221.9(12) pm gefunden<sup>14)</sup>. Eine Sonderstellung bilden ionische Tetraalkyl(aryl)indate der Form  $M^+InR_4^-$  ( $M, R, In-C$  [pm]: Na, Ph, 223.0(3)<sup>24)</sup>; K, Me, 223.9(3)<sup>25)</sup>; Cs, Me, 226(2)<sup>25)</sup>; K,  $CH_2SiMe_3$ , 223.6(4), 223.4(4), 223.5(5), 225.1(4)<sup>26)</sup>><sup>27)</sup>, die durchweg sehr lange Indium–Kohlenstoff-Bindungslängen aufweisen.

Die Isopropylgruppe mit dem zentralen C-Atom C3 zeigt eine leichte Fehlordnung. Beide *iPr*-Gruppen besitzen eine verzerrte tetraedrische Umgebung, wobei die Abweichungen, wahrscheinlich aufgrund der Fehlordnung, bei C3 stärker ausgeprägt sind. Die Ebene In1–C2–C3–In1'–C2'–C3' schließt mit der  $In_2N_2$ -Ebene einen Winkel von 82.5° ein.

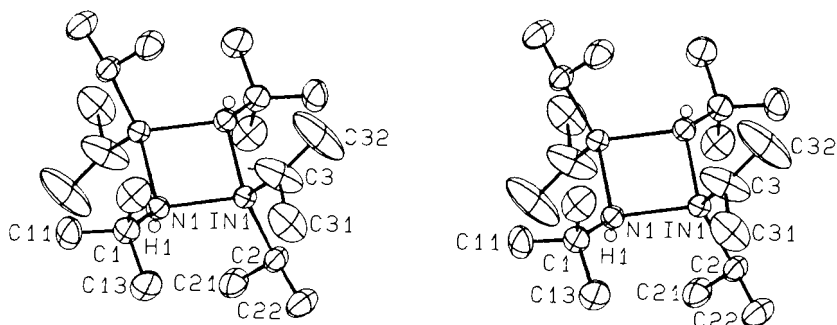


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur von 4. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP<sup>30)</sup> verwendet. Alle Wasserstoffatome außer H1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

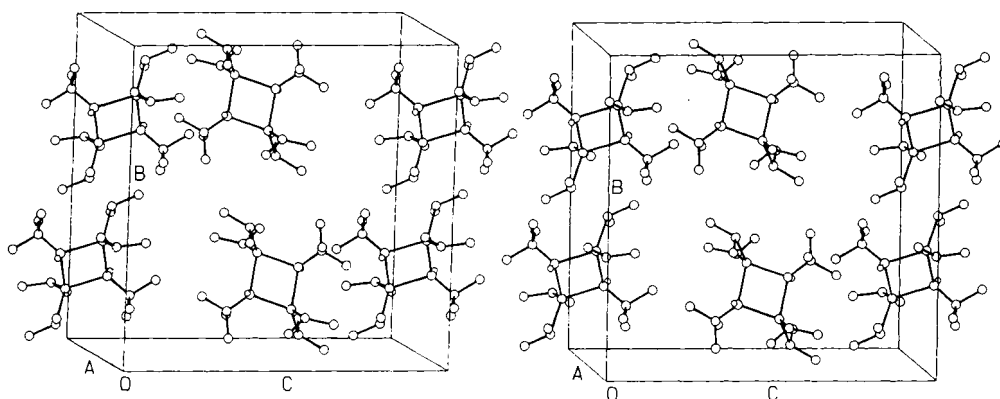


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von 4. Durch Abbildung von 2 Molekülen mehr pro Elementarzelle wird ein besserer Eindruck der Packung erreicht.

Dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für ein Liebig-Stipendium. Herrn Dipl.-Chem. *W. Kümmel*, Arbeitskreis Prof. Dr. *W. Luck*, bin ich für die Aufnahmen der Raman-Spektren zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. *K. Dehnicke* bin ich für seine Unterstützung dankbar.

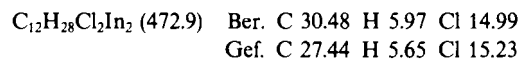
### Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Messungen: Bruker AC-300 (<sup>1</sup>H: 300.134, <sup>13</sup>C: 75.469 MHz). — IR: Bruker IFS-88 (CsI- und Polyethylen-Scheiben). — RE: Varian Cary 82 mit Ar-Ionen-Laser (Coherent model 52, 514.5 nm). — Schmelzpunkte: Bestimmungsgeschäft nach Dr. Totoli. — EI-MS: Varian CH 7a. — Kristallstrukturanalyse: Zur Darstellung von Bindungswinkeln und -abständen, Berechnung von  $U_{iso}$  und Zeichnung der Molekül- und Kristallstruktur wurden die Programme PLATON<sup>29</sup> und ORTEP<sup>30</sup> eingesetzt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54087, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. — Alle Glasgeräte wurden auf  $10^{-2}$  Torr evakuiert, der Druckausgleich wurde mit Reinstargon hergestellt. Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach gängigen Methoden<sup>31</sup>.  $\text{InCl}_3$ <sup>32</sup> wurde nach literaturbekannter Vorschrift dargestellt.

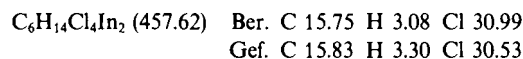
*iPr}\_2\text{In} (1)*: 5 g (22.6 mmol)  $\text{InCl}_3$  werden in 120 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur vorgelegt, und *iPrMgBr* [aus 1.95 g (80 mmol) Mg und 9.23 g (75 mmol) *iPrBr*], gelöst in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , wird unter Rühren langsam zugetropft. Die Suspension klärt im Laufe der Reaktion auf; gegen Ende bildet sich graues „ $\text{MgBrCl}$ “. Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung kalt filtriert. Das klare Filtrat liefert nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels einen farblosen Festkörper ( $1 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ). Nach Erhitzen des Feststoffs bei 80–120°C und  $10^{-1}$  Torr kann ein blaßgelbes Öl gewonnen werden (Vorlage auf –20°C gekühlt). Die sehr flüchtige Verbindung **1** wird durch nochmaliges Destillieren etherfrei gewonnen: 3.65 g (66%) blaßgelbes, pyrophores Öl, Sdp. 30°C/ $10^{-1}$  Torr (Lit.<sup>16</sup> 88°C/12 Torr). — NMR-Daten siehe Tab. 1. — Kryoskopische Molmassenbestimmung (Benzol,  $c = 0.11$  M): 221, ber. 244.09 g/mol.

*iPr}\_2\text{InCl} (2)*: 3.65 g (15 mmol) *iPr}\_2\text{In}* werden in 50 ml Toluol vorgelegt und 1.66 g (7.5 mmol)  $\text{InCl}_3$  mittels eines Schlenk-Gefäßes hinzugegeben. Die Mischung wird 6 h bei 80°C unter Rühren erhitzt. Nach Filtration über eine Fritte und Nachwaschen mit 8 × 10 ml Toluol wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es fallen

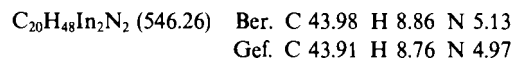
farblose Nadeln an: 5.14 g (97%) Ausb., Schmp. 191–192°C (geschlossenes Rohr, unter Ar). — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten siehe Tab. 1. — wichtige IR- und RE-Parameter Tab. 3. — Auszug aus EI-MS siehe Tab. 2. Kryoskopische Molmassenbestimmung (Benzol,  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  M): 424 ( $n = 1.79$ ), ber. 472.9 g/mol.



*iPrInCl}\_2 (3)*: 4.15 g (17 mmol) *iPr}\_2\text{In}* werden in 100 ml Toluol vorgelegt und 7.52 g (34 mmol)  $\text{InCl}_3$  mittels eines Schlenk-Gefäßes hinzugegeben. Die Mischung wird 8 h unter Rückfluß erhitzt, filtriert und der Filterkuchen mit 3 × 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Das Filtrat wird eingengt. Es fallen farblose Nadelchen an, die im Vakuum getrocknet werden: 9.69 g (83%) Ausb., Schmp. 165°C (Zers., geschlossenes Rohr, unter Ar). — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten siehe Tab. 1. — Wichtige IR- und RE-Parameter Tab. 3. — Auszüge aus EI-MS siehe Tab. 2.



*(iPr}\_2\text{InNHtBu})\_2 (4)*: Eine Suspension von 2.62 g (11.1 mmol) **2** in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird mit einer frisch zubereiteten Lösung von *tBuHNLi* in  $\text{Et}_2\text{O}/n$ -Hexan [aus 0.81 g (11.1 mmol) *tBuNH}\_2* in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 6.93 ml einer 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan bei 0°C] bei 0°C langsam unter Rühren versetzt. Die farblose Mischung verfärbt sich bräunlich, wobei die festen Bestandteile in Lösung gehen. Nach einiger Zeit fällt farbloses  $\text{LiCl}$  aus. Es wird 12 h bei Raumtemperatur nachgerührt, das Lösungsmittel vollständig entfernt und der braune Rückstand mit 10 ml Toluol aufgenommen. Nach Filtration und Einengen fallen bei –30°C farblose Kristalle aus, die aus *n*-Pentan umkristallisiert werden: 2.02 g (67%) Ausb., Schmp. 155°C (Zers. unter Braunfärbung, geschlossenes Rohr, unter Ar). — NMR-Parameter Tab. 1. — Wichtige IR- und RE-Daten Tab. 3. — Auszug aus dem EI-MS siehe Tab. 2. — Kryoskopische Molmassenbestimmung (Benzol,  $c = 0.032$  M): 556, ber. 546.26 g/mol.



CAS-Registry-Nummern

1: 17144-80-8 / 2: 123241-18-9 / 3: 123241-19-0 / 4: 123241-20-3 /  $\text{InCl}_3$ : 10025-82-8 / *iPrMgBr*: 920-39-8 / *tBuHNLi*: 37828-54-9

<sup>1)</sup> H. C. Clark, A. L. Pickard, *J. Organomet. Chem.* **8** (1967) 427.

<sup>2)</sup> H. D. Hausen, K. Mertz, E. Veigel, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410** (1974) 156.

- <sup>3)</sup> B. Armer, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **100** (1967) 1521.
- <sup>4)</sup> K. Yasuda, R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3** (1967) 135.
- <sup>5)</sup> T. Maeda, H. Tada, K. Yasuda, R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **27** (1971) 13.
- <sup>6)</sup> S. B. Miller, B. L. Jelus, T. B. Brill, *J. Organomet. Chem.* **96** (1975) 1.
- <sup>7)</sup> A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 1625.
- <sup>8)</sup> O. T. Beachley, Jr., R. N. Rusinko, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1966.
- <sup>9)</sup> H. C. Clark, A. L. Pickard, *J. Organomet. Chem.* **13** (1968) 61.
- <sup>10)</sup> K. Mertz, W. Schwarz, F. Zettler, H.-D. Hausen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **30** (1975) 159.
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> S. S. Al-Juaid, N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, A. T. L. Roberts, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 908. — <sup>11b)</sup> J. L. Atwood, S. G. Bott, P. B. Hitchcock, C. Eaborn, R. S. Shariffudin, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 747.
- <sup>12)</sup> A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1776.
- <sup>13)</sup> H. Schumann, R. Mohtachemi, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 798.
- <sup>14)</sup> D. C. Bradley, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, B. Hussain, *Organometallics* **7** (1988) 1112.
- <sup>15)</sup> Darstellung in Anlehnung an: F. Runge, W. Zimmermann, H. Pfeiffer, I. Pfeiffer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **267** (1951) 39.
- <sup>16)</sup> E. Todt, R. Dötzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **321** (1963) 120.
- <sup>17)</sup> J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, S. 53, Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1981.
- <sup>18)</sup> G. E. Coates, R. A. Whitcombe, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3351.
- <sup>19)</sup> K. Mertz, W. Schwarz, B. Eberwein, J. Weidlein, H. Hess, H. D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429** (1977) 99.
- <sup>20)</sup> F. Weller, U. Müller, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2039.
- <sup>21)</sup> O. T. Beachley, Jr., C. Bueno, M. R. Churchill, R. B. Hallock, R. G. Simmons, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2423.
- <sup>22)</sup> K. A. Aitchison, J. D. J. Backer-Dirks, D. C. Bradley, M. M. Faktor, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, B. Hussain, R. L. Short, *J. Organomet. Chem.* **366** (1989) 11.
- <sup>23)</sup> H. Schmidbaur, G. Jonas, *Chem. Ber.* **101** (1968) 1271.
- <sup>24)</sup> K. Hofmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **50** (1973) 25.
- <sup>25)</sup> K. Hofmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **50** (1973) 17.
- <sup>26)</sup> R. B. Hallock, O. T. Beachley, Jr., Y.-J. Li, W. M. Sanders, M. R. Churchill, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 3683.
- <sup>27)</sup> Übersicht von In—C-Abständen in: W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **368** (1989) 139.
- <sup>28)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELX-76, -86, Programs for Crystal Structure Analysis*, Cambridge 1976, Göttingen 1986.
- <sup>29)</sup> A. L. Spek, *PLATON-87*, Utrecht 1987.
- <sup>30)</sup> C. K. Johnson, *ORTEP*, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1965.
- <sup>31)</sup> 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.
- <sup>32)</sup> H. Schmidbaur in: G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, Band II, 3. Aufl., S. 867, Enke Verlag, Stuttgart 1978.

[242/89]