

Hydrazin-Addukte mit Dialkylindiumchloriden – Überraschende strukturelle Vielfalt bei einfachen Verbindungen

Werner Uhl*, Christian H. Emden, Gertraud Geiseler, Klaus Harms

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juni 2003.

Professor Bernt Krebs zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Dialkylindiumchloride reagieren mit Hydrazinderivaten zu unterschiedlichen Addukten, die eine bemerkenswerte strukturelle Vielfalt zeigen. Die äquimolare Umsetzung von Me_2InCl mit Phenylhydrazin ergibt das erwartete Monoaddukt $[\text{Me}_2\text{InCl}\cdot\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5]$ (**1**), in dem der Ligand über sein NH_2 -Stickstoffatom an das zentrale Indiumatom koordiniert und das im festen Zustand über eine $\text{In}-\text{Cl}-\text{In}$ -Brücke dimer vorliegt. Bei der entsprechenden Reaktion mit *tert*-Butylhydrazin entsteht dagegen unter asymmetrischer Spaltung des Indiumhalogenids die ionische Verbindung $[\text{Me}_2\text{InCl}_2]^- [\text{Me}_2\text{In}(\text{NH}_2\text{NHCMe}_3)_2]^+$ (**3**), in deren kationischem Bestandteil zwei NH_2 -Gruppen am Indiumatom ko-

ordinieren. Im Gegensatz dazu ergibt sterisch höher abgeschirmtes $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{InCl}$ mit diesem Hydrazin ein Addukt **2**, das zwar analog zu **1** ist, im Festkörper aber nicht dimerisiert. Ein Unterschub führt von Phenylhydrazin zur Bildung der Verbindung $(\text{Me}_2\text{InCl})_4[\text{NH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5]_2$ (**4**), in der ein Ausschnitt aus der Leiterstruktur von Me_2InCl mit vier Formeleinheiten des Halogenids durch zwei terminale Hydrazinliganden stabilisiert wird. Nur in wenigen Kristallen wurde eine entsprechende Verbindung **5** mit *tert*-Butylhydrazin erhalten, die eine komplizierte dreidimensionale Struktur aufweist. Daneben wird über die Molekülstruktur von $\text{In}(\text{CMe}_3)_3$ (**6**) berichtet.

Hydrazine Adducts with Dialkylindium Chlorides – Unexpected Structural Variability in Simple Compounds

Abstract. The reaction of dialkylindium chlorides with some hydrazine derivatives afforded adducts in which remarkably different structural motifs were realized. Equimolar quantities of dimethylindium chloride and phenylhydrazine yielded the monoadduct $[\text{Me}_2\text{InCl}\cdot\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5]$ (**1**), the central indium atom of which is coordinated by the NH_2 nitrogen atom of the ligand. **1** forms a dimer in the solid state via an $\text{In}-\text{Cl}-\text{In}$ bridge. In contrast, the asymmetric cleavage of the indium halide was observed for the corresponding reaction with *tert*-butylhydrazine. The ionic compound $[\text{Me}_2\text{InCl}_2]^- [\text{Me}_2\text{In}(\text{NH}_2\text{NHCMe}_3)_2]^+$ (**3**) was isolated, which has two NH_2 groups attached to the indium atom of the cation. The same hydrazine gave an adduct **2** analogous to **1** when the sterically

more shielded $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{InCl}$ was employed. In contrast to **1**, the di(*tert*-butyl) compound **2** remains monomeric in the solid state. An excess of Me_2InCl yielded the product $(\text{Me}_2\text{InCl})_4[\text{NH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5]_2$ (**4**), in which part of the ladder structure of the indium starting compound comprising four formula units is stabilized by two terminal hydrazine ligands. Only few crystals were isolated of the corresponding adduct **5** with *tert*-butylhydrazine, which has a complicated three-dimensional solid state structure. Furthermore, the crystal structure of $\text{In}(\text{CMe}_3)_3$ (**6**) is reported.

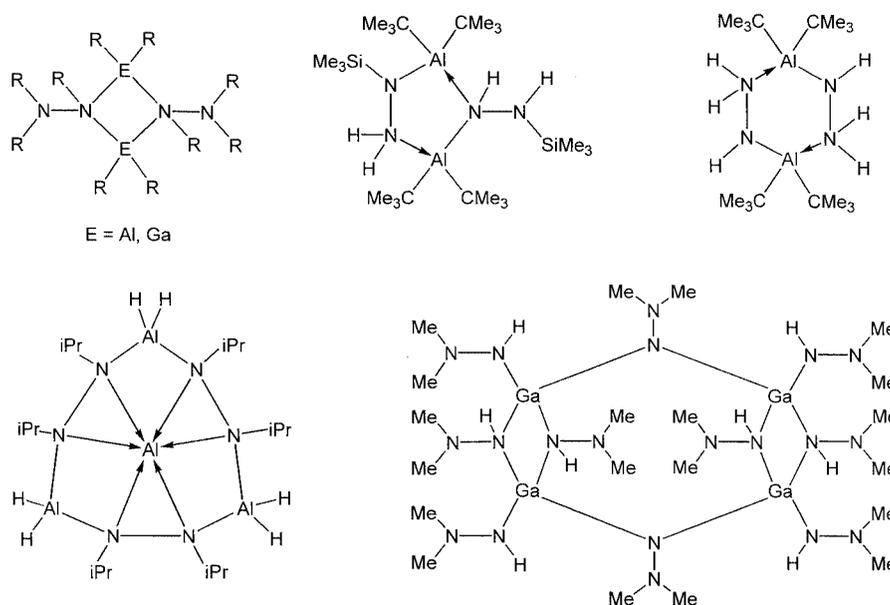
Keywords: Indium; Hydrazine; Coordination compounds

Einleitung

Hydrazide der schwereren Elemente der dritten Hauptgruppe Aluminium, Gallium und Indium fanden in jüngster Zeit vermehrtes Interesse, da sie möglicherweise als Vorläufermoleküle für die Abscheidung der entsprechenden Nitride unter relativ schonenden Bedingungen geeignet sind [1]. Insbesondere Aluminium- [2–14] und Galliumverbindungen [6, 7, 15–19] dieses Typs wurden in größerer Zahl in der Literatur beschrieben. Ihre Synthese gelingt nach unterschiedlichen Methoden, beispielsweise durch Umsetzun-

gen von organischen Hydrazinderivaten mit Trialkylelement-Verbindungen oder entsprechenden Dialkylelementhydriden unter Freisetzung von Alkanen bzw. von elementarem Wasserstoff. Die Reaktion von Lithiumhydraziden mit den leicht zugänglichen Dialkylelementhalogeniden unter Salzeliminierung stellt eine weitere effektive Methode zur Synthese von Elementhydraziden dar. Aufgrund von starken Wechselwirkungen zwischen den Lewis-sauren Zentralatomen und den Donoratomen der Hydrazidliganden sind die Produkte im allgemeinen nicht monomer, statt dessen erhält man strukturell reizvolle oligomere Verbindungen mit Ring- oder Käfigstrukturen, von denen einige Beispiele in Schema 1 abgebildet sind. Mit Aluminium werden vier- (Al_2N_2), fünf- (Al_2N_3) und sechsgliedrige Heterozyklen (Al_2N_4) erhalten, wobei nach quantenchemischen Rechnungen der Fünfring die stabilere Variante darstellt [12]. Mit Gallium ließen sich bisher im Festkörper nur Ga_2N_2 -

* Prof. Dr. Werner Uhl
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
D-35032 Marburg
Fax: 06421/2825653
E-mail: uhl@chemie.uni-marburg.de

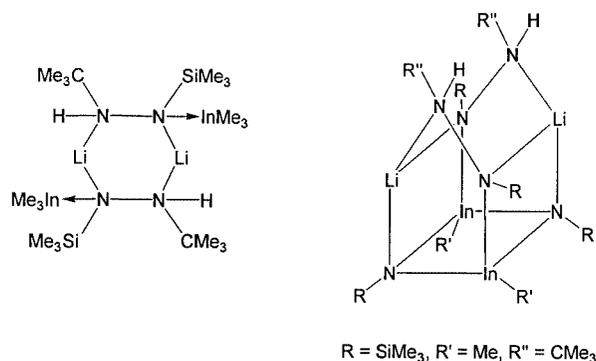


Schema 1

Vierringe mit zwei exozyklischen N–N-Bindungen nachweisen. Während sich diese Chemie für Aluminium und Gallium in den letzten Jahren sehr rasch entwickelte, blieben Berichte über Indiumhydrazide außerordentlich selten. Lediglich die Gruppe *Nöth* berichtete im letzten Jahr über drei anionische Indiumhydrazide mit Lithiumgegenionen [19], die in Schema 2 dargestellt sind. Die Bildung von Addukten zwischen Alkylelementhalogeniden und Hydrazinen und deren Behandlung mit Lithiumalkylen [3, 12] stellt eine erfolgreiche Variante zur oben aufgeführten Salzeliminierungsmethode unter direktem Einsatz von Lithiumhydraziden dar. Unsere ersten Untersuchungen zur Synthese von Indiumhydraziden sollten diesem Weg folgen. Wir berichten hier über die Darstellung von Indium-Hydrazin-Addukten und deren eingehender Charakterisierung.

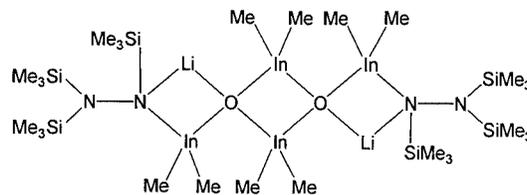
1:1-Addukte von Dialkylindiumchloriden mit Organylhydrazinen

Für die Synthese der Addukte werden Dimethyl- und Di- (*tert*-butyl)indiumchlorid jeweils in Toluol suspendiert bzw. gelöst und mit Phenyl- bzw. *tert*-Butylhydrazin versetzt (Gl. (1)). Die Mischungen werden 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum konzentriert. Die beiden Produkte **1** und **2** kristallisieren nach Abkühlen der Lösungen in Form farbloser Balken in Ausbeuten von 78 bzw. 45 %. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen die erwarteten Singulets für die Alkylreste. Die N–H-Protonen der Methylverbindung **1** ergeben zwei breite Resonanzen mit stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von $\delta = 5,47$ und $2,96$ im Integrationsverhältnis 1 : 2, wobei das Signal bei höherem Feld auf die am Indiumatom koordinierte NH_2 -Gruppe zurückzuführen ist. Dagegen zeigen die Resonanzen der N–H-Protonen von **2** unter Normalbedingungen nur eine einzige breite Resonanz bei $\delta = 3,83$, was unter

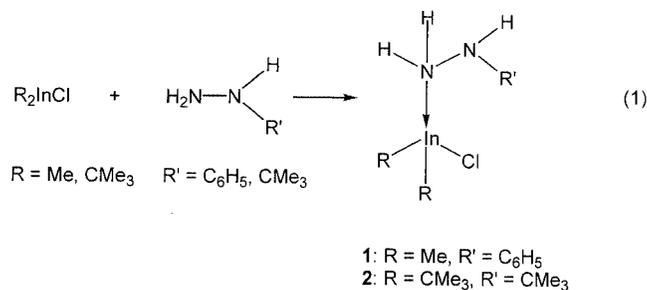


Schema 2

Berücksichtigung der unterschiedlichen Signalintensitäten recht genau einem Mittelwert der für **1** beobachteten chemischen Verschiebungen entspricht. Das Molekül zeigt somit eine hohe Dynamik mit einem raschen Austausch der Wasserstoffatome des Hydrazinliganden. Versuche, bei tiefer Temperatur in Toluol- D_8 den Austausch einzufrieren, blieben erfolglos. Die N–H-Resonanz wird bis zu Temperaturen von -75°C lediglich etwas breiter, zeigt aber keine Anzeichen von Aufspaltung. Wir versuchten daraufhin, den Austausch bei der Phenylverbindung **1** durch Messung der NMR-Spektren in Toluol- D_8 bei hoher Temperatur anzure-



gen. Bis 97 °C wurden die Signale schlanker, fielen aber nicht zusammen. Selbst die freien Hydrazine zeigen dieses unterschiedliche Verhalten. Während für *tert*-Butylhydrazin nur eine N–H-Resonanz beobachtet wird ($\delta = 2,32$), treten für Phenylhydrazin zwei breite Resonanzen bei $\delta = 2,71$ und 4,56 auf. Dieses stark unterschiedliche dynamische Verhalten in Abhängigkeit vom Substituenten beruht möglicherweise auf einem wichtigen Unterschied in den Molekülstrukturen. Das an die Phenylgruppe gebundene Stickstoffatom ist immer planar umgeben, da sein freies Elektronenpaar vermutlich eine Wechselwirkung mit dem aromatischen System eingeht. Damit steht es für den einleitenden Schritt eines schnellen Austauschs über Brückenbildung nicht mehr zur Verfügung. Gleiches gilt im übrigen auch für die Trimethylsilylhydrazin-Addukte $[\text{R}_2\text{AlCl}(\text{NH}_2\text{-NHSiMe}_3)]$, bei denen die Wechselwirkung mit der Trimethylsilylgruppe zu einer planaren Stickstoffumgebung führt [2]. Im Gegensatz dazu weist das an eine *tert*-Butylgruppe gebundenen Stickstoffatom immer eine pyramidale Umgebung mit stereochemisch wirksamem, nicht durch Mesomerie delokalisiertem freiem Elektronenpaar auf. Ebenso wie in Methylhydrazin $\text{H}_2\text{N-NHMe}$ wird wegen des raschen Protonenaustauschs nur ein einziges N–H-Signal beobachtet. Für die N–H-Valenzschwingungen von **1** und **2** beobachtet man aufgrund der Gleich- und Gegentaktbewegungen bis zu vier aufgelöste Absorptionen in den IR-Spektren in dem Bereich oberhalb von 3100 cm^{-1} .



Für Kristallstrukturbestimmungen geeignete Einkristalle der Verbindungen **1** und **2** wurden durch Umkristallisieren aus Toluol (20/–15 bzw. 20/–30 °C) erhalten. **1** kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit, **2** in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. In **2** ist die am Indiumatom gebundene *tert*-Butylgruppe um Ct1 über zwei Positionen fehlgeordnet; die Kohlenstoffatome der Methylgruppen wurden mit Besetzungsfaktoren von 0,35 und 0,65 verfeinert. Die N–H-Wasserstoffatome der NH₂-Gruppen wurden ebenso wie die C–H-Wasserstoffatome jeweils auf idealen Positionen berechnet und nach dem Riding-Modell verfeinert. Dagegen ließen sich die Koordinaten der N(R)–H-Protonen Elektronendichtekarten entnehmen; sie wurden isotrop frei verfeinert. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Die Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt.

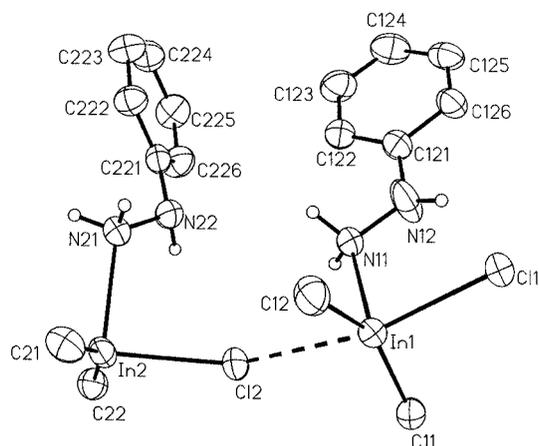


Abb. 1 Molekülstruktur von **1**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Wasserstoffatome mit Ausnahme der N–H-Protonen sind nicht eingezeichnet. Die sehr langen In2–Cl2'-Abstände von 329,8 pm, die eine schwache Wechselwirkung zu einem benachbarten Dimer belegen, blieben unberücksichtigt.

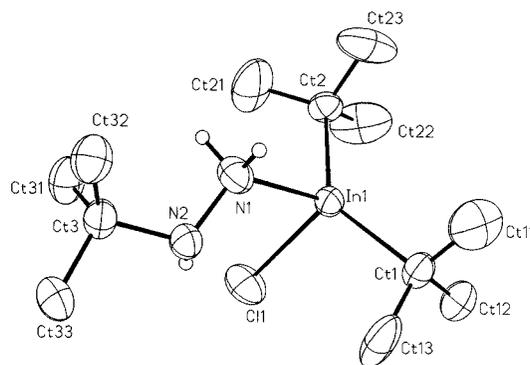


Abb. 2 Molekülstruktur von **2**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Wasserstoffatome mit Ausnahme der N–H-Protonen sind nicht eingezeichnet.

In beiden Verbindungen **1** und **2** liegt ein Addukt von einem Hydrazinmolekül an eine Dialkylindiumchlorid-Einheit vor, wobei in beiden Fällen das sterisch weniger belastete NH₂-Stickstoffatom am Indiumatom koordiniert. Die beiden Formeleinheiten von **1** unterscheiden sich beträchtlich im Hinblick auf die Konformation über die N–N-Bindung des Hydrazinliganden. Während im ersten Molekül, das durch die Laufzahl 1 hinter der Atombezeichnung gekennzeichnet ist, die Atome In1, N11, N12 und C121 nahezu ideal in einer Ebene liegen (Torsionswinkel $-170,2^\circ$), zeigt das zweite Molekül mit einem Torsionswinkel In2,N21,N22,C221 von $150,9^\circ$ eine deutliche Verdrillung. Das annähernd planare Molekülzentrum im ersten Fall (Torsionswinkel C11,In1,N11,N12 $12,8^\circ$ und In1,N11,N12,H121 $-22,2^\circ$; maximale Abweichung eines Atoms von der mittleren Ebene In1,Cl1,N11,N12,H121 11,6 pm mit N12) führt zu einem engen Kontakt zwischen der N–H-Gruppe und dem am Indiumatom gebundenen

Tabelle 1 Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zu den Kristallstrukturbestimmungen von **1**, **2**, **3**, **4**, **5** und **6**^{a)}

	1	2	3	4	5	6
Formel	C ₈ H ₁₄ ClInN ₂	C ₁₂ H ₃₀ ClInN ₂	C ₁₂ H ₃₆ Cl ₂ In ₂ N ₄	C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂ In ₂ N ₂	C ₄₂ H ₁₁₆ Cl ₈ In ₈ N ₈	C ₁₂ H ₂₇ In
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe [20]	P $\bar{1}$; Nr. 2	P2 ₁ /n; Nr. 14	P2 ₁ /n; Nr. 14	P $\bar{1}$; Nr. 2	Pna2 ₁ ; Nr. 33	P2 ₁ /c; Nr. 14
Z	4	4	4	2	4	4
T/K	193(2)	193(2)	193(2)	193(2)	193(2)	193(2)
Dichte (ber.)/g·cm ⁻³	1,721	1,314	1,518	1,967	1,661	1,296
a/pm	1054,53(8)	1676,2(1)	1442,89(9)	699,71(9)	1966,53(5)	1487,32(8)
b/pm	1065,18(8)	630,07(3)	1120,69(9)	939,9(1)	1134,67(3)	918,37(6)
c/pm	1132,66(9)	1702,8(1)	1502,23(9)	1324,6(2)	3469,5(1)	1113,57(6)
α /°	90,977(6)	90	90	72,140(9)	90	90
β /°	101,124(6)	97,563(5)	104,732(5)	83,79(1)	90	74,695(6)
γ /°	116,131(6)	90	90	72,66(1)	90	90
V (10 ⁻³⁰ m ³)	1113,2(2)	1782,7(2)	2349,3(3)	791,4(2)	7741,6(4)	1467,1(2)
μ /mm ⁻¹	2,317	1,459	2,189	3,231	2,644	1,577
Kristallabmessungen (mm)	0,48 × 0,09 × 0,09	0,3 × 0,1 × 0,02	0,42 × 0,3 × 0,24	0,3 × 0,24 × 0,21	0,3 × 0,24 × 0,06	0,45 × 0,24 × 0,18
Diffraktometer		STOE IPDS			STOE IPDS	
Strahlung		MoK α (Graphit-Monochromator)			MoK α (Graphit-Monochromator)	
Meßbereich	1,84 < Θ < 26,12°	1,60 < Θ < 26,20°	1,75 < Θ < 26,17°	1,62 < Θ < 26,13°	1,89 < Θ < 26,24°	2,63 < Θ < 25,84°
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 13 -13 ≤ l ≤ 14	-20 ≤ h ≤ 20 -7 ≤ k ≤ 7 -21 ≤ l ≤ 20	-17 ≤ h ≤ 17 -13 ≤ k ≤ 13 -18 ≤ l ≤ 18	-8 ≤ h ≤ 8 -11 ≤ k ≤ 11 -16 ≤ l ≤ 16	-24 ≤ h ≤ 24 -14 ≤ k ≤ 14 -43 ≤ l ≤ 43	-18 ≤ h ≤ 18 -11 ≤ k ≤ 11 -13 ≤ l ≤ 13
symmetrieunabhängige Reflexe	4399 [R(int) = 0,0928]	3573 [R(int) = 0,0644]	4676 [R(int) = 0,1648]	3106 [R(int) = 0,0221]	15463 [R(int) = 0,0884]	2734 [R(int) = 0,0606]
Reflexe mit I > 2 σ (I)	3753	3143	3833	2891	13124	1641
Zahl der verfeinerten Parameter	242	189	215	161	617	215
Programm SHELXL-97 [21]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturparametern						
R [I > 2 σ (I)]	0,0360	0,0438	0,0253	0,0165	0,0318	0,0268
wR ₂ (alle Daten)	0,1054	0,1274	0,0754	0,0440	0,0739	0,0680
Max. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ³)	0,962	2,182 (an Indium)	0,528	0,489	1,164	0,698
Min. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ³)	-0,971	-1,284	-0,689	-0,434	-0,978	-0,729
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$						
$wR_2 = \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)}$						

^{a)} Die kristallographischen Daten der hier beschriebenen Verbindungen wurden als "supplementary publication no. CCDC-213383 (1), -213384 (2), -213385 (3), -213386 (4), -213387 (5) und -213388 (6)" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.

Chloratom (N12...Cl1 324,1 pm; H121...Cl1 240,0 pm). Diese Abstände deuten möglicherweise auf das Vorliegen einer schwachen Cl–H-Wasserstoffbrückenbindung hin [22], die wir zuvor bereits in Hydrazinaddukten mit Alkylaluminiumchloriden vermutet hatten [2, 3]. Die Verdrillung im zweiten Molekül von **1** führt zu deutlich größeren Abständen von 350,6 bzw. 324,9 pm, die keinesfalls mehr eine sekundäre Wechselwirkung verifizieren. Das Chloratom Cl2 weist vielmehr einen relativ kurzen intermolekularen Kontakt zum Indiumatom des ersten Moleküls der asymmetrischen Einheit (In1–Cl2 296,0 pm) auf, der in der Abbildung 1 als gestrichelte Linie wiedergegeben ist, so daß tatsächlich dimere Formeleinheiten vorliegen. Für eine benzolische Lösung wurde durch kryoskopische Molmassenbestimmung das Vorliegen monomerer Formeleinheiten bestätigt. Durch diese Wechselwirkung zum Indiumatom (siehe Strukturdiskussion von **4**) steht das Atom Cl2 im Unterschied zu Cl1 offensichtlich nicht mehr für eine intramolekulare Brückenbindung zum N–H-Wasserstoffatom H221 zu Verfügung, was mit der oben beschriebenen, unterschiedlichen Konformation beider Moleküle im Einklang steht. In1 erreicht dadurch eine Koordinationszahl von fünf in verzerrt trigonal bipyramidaler Umgebung

mit den Atomen In1, N11, C11 und C12 in der Äquatoralebene. Das Atom Cl2 hat einen weiteren, deutlich längeren Kontakt zu einem Indiumatom (Cl2...In2' 329,8 pm; Summe der van der Waals-Radien 360 pm) eines symmetrieäquivalenten Moleküls, wodurch sich eine durch allenfalls schwach bindende Wechselwirkungen verbundene tetramere Formeleinheit mit rautenförmigem zentralem In₂Cl₂-Vierring ergibt. Cl1 weist dagegen keine weitere Wechselwirkung zu einem Indiumatom auf. Die In–N-Bindung ist im ersten Molekül kürzer (234,5 zu 238,0 pm, Tabelle 2), die In–Cl-Bindung länger (260,4 zu 253,9 pm). Auch die In–C-Bindungen zu In1 sind länger als diejenigen zu In2, was mit der Erhöhung der Koordinationszahl an In1 zusammenhängen könnte. Das mit einer Phenylgruppe verbundene Stickstoffatom N12 ist vermutlich wegen einer Wechselwirkung seines freien Elektronenpaares mit dem aromatischen System nahezu planar umgeben (Winkelsumme 351,5°). Diese Wechselwirkung läßt sich auch dadurch belegen, daß zwischen den Flächennormalen der Phenylgruppe und des Dreiecks aus den Atomen N11, N12 und C121 ein Winkel von nur 11° auftritt. Im zweiten Molekülteil ist die Phenylgruppe deutlicher weggedreht, und der entsprechende Winkel beträgt 39,1°. Dadurch wird die De-

lokalisation des freien Elektronenpaares erschwert, und das zugehörige Stickstoffatom N22 ist mit einer Winkelsumme von 332,7° eindeutig pyramidal umgeben.

In Verbindung **2**, in der insgesamt drei *tert*-Butylgruppen an Indium und Stickstoff binden, wird erwartungsgemäß eine pyramidale Umgebung des β -Stickstoffatoms beobachtet (Winkelsumme an N2 316,7°). Der Torsionswinkel über die N–N-Bindung (In1,N1,N2,Ct3) von $-149,2^\circ$ belegt eine Verdrillung des Hydrazinliganden und eine Annäherung an die im freien Hydrazin bevorzugte *gauche*-Form, ähnlich wie in der zweiten Hälfte von **1** (Laufzahl 2). Während erwartungsgemäß die In–C-Bindungen im Vergleich zur Dimethylverbindung **1** um etwa 5 pm verlängert sind, beobachtet man trotz der höheren sterischen Beanspruchung des Moleküls von **2** relativ kurze In–N- (230,1 pm) und In–Cl-Abstände (250,0 pm). Die N–H-Bindung an N2 zeigt in die gleiche Richtung wie die In–Cl-Bindung, der Torsionswinkel H2–N2...In–Cl beträgt 0,0°. Aus der mittleren Ebene dieser vier Atome ragt das innere Stickstoffatom N1 mit 61,8 pm deutlich heraus, d. h. die Anordnung der fünf inneren Atome In1, Cl1, N1, N2 und H2 ist deutlich stärker gefaltet (Torsionswinkel Cl1,In1,N1,N2 39,1°; In1,N1,N2,H2 $-38,4^\circ$) als in der zuvor beschriebenen Verbindung **1**. Die besondere Konformation führt zu N...Cl- bzw. N...H-Kontaktabständen von 336,5 bzw. 262,3 pm, die möglicherweise auf eine schwache N–H...Cl-Brückenbindung hinweisen. Während das Chloratom keine Wechselwirkung zu einem zweiten Indiumatom aufweist, tritt intermolekular ein zusätzlicher kurzer N...Cl-Abstand von 323,6 pm auf. Auch die N–N-Bindungslängen von **1** und **2** unterscheiden sich beträchtlich. Während in **2** ein langer Abstand von 146,1 pm auftritt, beobachtet man für **1** sehr kurze Distanzen von 139,7 bzw. 142,9 pm. Alle Werte liegen aber im erwarteten Bereich [2–18]. Möglicherweise ist der recht kurze mittlere N–N-Abstand in **1** auf die Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom in die Phenylgruppe und damit eine verringerte elektrostatische Abstoßung zwischen den beiden Stickstoffatomen zurückzuführen. Ähnlich kurze Distanzen wurden auch in Silylhydrazinderivaten gefunden, in denen die Elektronendichte an einem Stickstoffatom durch Hyperkonjugation verringert wird [2].

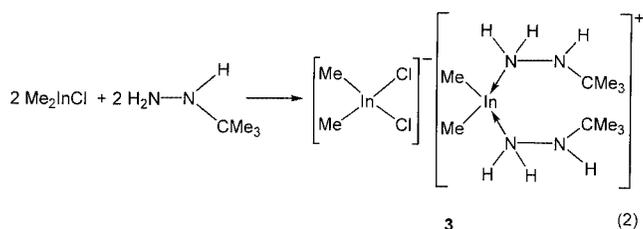
Asymmetrische Spaltung von Dimethylindiumchlorid mit *tert*-Butylhydrazin

Die zuvor beschriebenen Reaktionen (Gl. (1)) führten zur Bildung von Addukten, in denen ein Molekül Hydrazin an das koordinativ ungesättigte Indiumatom eines monomeren Dialkylindiumchlorids koordinierte. Ein anderes Produkt entstand aus der Umsetzung von Dimethylindiumchlorid mit *tert*-Butylhydrazin, für das im Festkörper die salzartige Struktur $[\text{Me}_2\text{InCl}_2]^- \{ \text{Me}_2\text{In}[\text{NH}_2\text{-N}(\text{H})\text{CMe}_3]_2 \}^+$ (**3**) nachgewiesen wurde (Gl. 2). Die NMR-Spektren in Lösung stehen jedoch nicht im Einklang mit dieser Formulierung, für die zwei chemisch nicht-äquivalente Methylgruppen resultieren sollten. Stattdessen wird in den ^1H - und ^{13}C -

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° für die Verbindungen **1** bis **6**

$[\text{Me}_2\text{InCl}\cdot\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5]_2$ (1)			
In1–C11	213,2(4)	In2–C21	211,9(4)
In1–C12	213,9(4)	In2–C22	211,5(4)
In1–Cl1	260,36(9)	In2–Cl2	253,92(9)
In1–Cl2	296,0(1)		
In1–N11	234,5(3)	In2–N21	238,0(3)
N11–N12	139,7(5)	N21–N22	142,9(5)
N12–C121	139,9(6)	N22–C221	141,6(6)
C11–In1–C12	151,4(2)	C21–In2–C22	153,1(2)
C11–In1–N11	101,3(2)	C21–In2–N21	97,1(2)
C11–In1–Cl1	99,2(1)	C21–In2–Cl2	104,8(1)
C12–In1–N11	103,3(2)	C22–In2–N21	98,9(2)
C12–In1–Cl1	95,4(1)	C22–In2–Cl2	97,0(1)
N11–In1–Cl1	89,82(8)	N21–In2–Cl2	89,23(7)
Cl1–In1–Cl2	163,6(1)	In2–Cl2–In1	144,0(1)
$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{InCl}\cdot\text{NH}_2\text{NHCMe}_3$ (2)			
In1–Ct1	217,5(5)	In1–N1	230,1(4)
In1–Ct2	218,6(5)	N1–N2	146,1(5)
In1–Cl1	250,0(1)	N2–Ct3	148,6(6)
Ct1–In1–Ct2	136,0(2)	Ct2–In1–N1	102,0(2)
Ct1–In1–N1	108,1(2)	Ct2–In1–Cl1	105,3(1)
Ct1–In1–Cl1	106,7(1)	N1–In1–Cl1	88,9(1)
$[\text{Me}_2\text{InCl}_2]^- [\text{Me}_2\text{In}(\text{NH}_2\text{NHCMe}_3)_2]^+$ (3)			
In1–C1	213,6(3)	In2–C3	211,1(3)
In1–C2	213,7(4)	In2–C4	212,1(3)
In1–Cl1	250,82(8)	In2–N1	231,7(2)
In1–Cl2	247,25(7)	In2–N3	230,1(2)
N1–N2	143,5(3)	N3–N4	142,0(3)
C1–In1–C2	131,3(2)	C3–In2–C4	143,7(2)
Cl1–In1–Cl2	98,24(2)	N1–In2–N3	80,5(1)
In2–N1–N2	113,5(2)	In2–N3–N4	117,4(2)
$(\text{Me}_2\text{InCl})_4(\text{H}_2\text{N-NHC}_6\text{H}_5)_2$ (4)			
In1–C11	211,6(2)	In2–C21	212,6(2)
In1–C12	212,8(2)	In2–C22	213,0(2)
In1–N11	239,8(2)	N11–N12	141,0(2)
In1–Cl1	253,32(6)	In2–Cl2	254,78(6)
In1–Cl2	330,8(1)	In2–Cl2'	285,44(6)
		In2–Cl1	286,31(6)
C11–In1–C12	147,9(1)	C21–In2–C22	144,7(1)
N11–In1–Cl1	88,55(5)	Cl1–In2–Cl2	81,69(2)
In1–Cl1–In2	102,55(2)	Cl2–In2–Cl2'	81,90(2)
In1–N11–N12	119,1(1)	Cl1–In2–Cl2'	163,51(2)
		In2–Cl2–In2'	98,10(2)
Cl2', In2': $-x+1, -y+1, -z+1$			
$(\text{Me}_2\text{InCl})_4(\text{NH}_2\text{-NHCMe}_3)_2$ (5)			
N11–N12	144,3(8)	N21–N22	143,3(8)
In1–N11	226,1(5)	In2–N21	227,0(5)
N41–N42	143,9(7)	N81–N82	146,3(7)
N41–In4	230,7(5)	N81–In8	231,7(5)
N42–In3	260,8(5)	N82–In7	254,6(5)
Cl1–In1	273,6(2)	Cl2–In2	281,9(2)
Cl1–In2	292,7(2)	Cl2–In1'	300,5(2)
Cl1–In7	310,0(2)	Cl2–In3'	296,3(2)
Cl3–In3	249,3(2)	Cl4–In4	267,1(2)
Cl3–In4	291,2(1)	Cl4–In5	278,3(1)
Cl5–In5	251,1(2)	Cl6–In5	292,3(1)
Cl5–In6	291,9(2)	Cl6–In6	251,1(2)
Cl7–In7	248,8(2)	Cl8–In6	277,6(1)
Cl7–In8	292,0(1)	Cl8–In8	266,5(2)
In1–Cl1–In2	116,08(7)	Cl8–In6–Cl6	87,31(5)
In2–Cl1–In7	113,0(1)	Cl8–In6–Cl5	168,40(5)
In1–Cl1–In7	106,6(1)	In6–Cl6–In5	98,70(5)
Cl1–In2–Cl2	152,84(6)	In6–Cl5–In5	98,81(5)
In2–Cl2–In1'	126,5(1)	Cl5–In6–Cl6	81,13(5)
In2–Cl2–In3'	109,4(1)	Cl5–In5–Cl6	81,06(5)
In1'–Cl2–In3'	114,0(1)	Cl6–In5–Cl4	166,83(5)
Cl1–In1–Cl2'	154,1(1)	Cl5–In5–Cl4	85,98(5)
Cl1–In7–Cl7	84,0(1)	In5–Cl4–In4	126,68(6)
In7–Cl7–In8	105,31(5)	Cl4–In4–Cl3	159,37(5)
Cl7–In8–Cl8	159,35(5)	In4–Cl3–In3	103,50(5)
In8–Cl8–In6	125,68(6)	Cl3–In3–Cl2''	86,2(1)
In1': $-0,5+x; -1,5-y; z$			
In3': $0,5-x; -1,5+y; 0,5+z$			
Cl2': $0,5+x; -1,5-y; 0,5+z$			
Cl2'': $0,5-x; 1,5+y; -0,5+z$			
$\text{In}(\text{CMe}_3)_3$ (6)			
In1–Ct1	221,4(4)	Ct1–In1–Ct2	117,6(2)
In1–Ct2	221,3(5)	Ct1–In1–Ct3	121,8(2)
In1–Ct3	222,0(3)	Ct2–In1–Ct3	120,4(2)

NMR-Spektren jeweils nur ein scharfes Singulett für die InMe_2 -Einheiten beobachtet. ^1H -NMR-Untersuchungen bei tiefer Temperatur führen zum gleichen Ergebnis, allerdings wird die InMe_2 -Resonanz stark nach tiefem Feld verschoben ($\delta = 0,13$ bei 300 K und $0,41$ bei 210 K). Im Gegensatz dazu bleiben die Signale der *tert*-Butylgruppen nahezu unverändert ($\delta = 0,67$ und $0,75$). Für die N–H-Protonen ergibt sich bei Normaltemperatur ähnlich wie für das *tert*-Butylhydrazin-Addukt **2** nur eine Resonanz, beim Abkühlen deutet sich aber eine Aufspaltung in zwei breite Signale an. Die Verbindung **3** ist löslich in Toluol, schwerlöslich in Cyclopentan. Ihr Löslichkeitsverhalten unterscheidet sich somit geringfügig von demjenigen der 1 : 1-Addukte **1** und **2**, die sich beide in Cyclopentan und Toluol lösen. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie nehmen wir an, daß die salzartige Struktur nur im festen Zustand existiert, in Lösung aber Umlagerung zum eher molekularen Monoaddukt erfolgt.



Einkristalle der Verbindung **3** wurden in Form von farblosen Plättchen durch Umkristallisieren aus Pentafluorbenzol erhalten. Einzelheiten zur Messung und Kristallstrukturbestimmung finden sich in Tabelle 1; die Molekülstruktur ist in Abbildung 3 wiedergegeben. **3** kristallisiert in einer salzartigen Struktur mit voneinander isolierten $[\text{Me}_2\text{InCl}_2]$ -Anionen und $\{\text{Me}_2\text{In}[\text{NH}_2\text{-N}(\text{H})\text{CMe}_3]_2\}$ -Kationen, wobei die Hydrazinliganden wie zuvor über die sterisch weniger belasteten NH_2 -Stickstoffatome koordinieren. Die In–C-Abstände sind im Kation wenig kürzer als im Anion (211,6 bzw. 213,7 pm; Tabelle 2). In–Cl-, In–N- und N–N-Bindungslängen liegen mit 249,0; 230,8 bzw. 142,8 pm im unteren Bereich der zuvor diskutierten Werte. Das an ein Kohlenstoffatom gebundene Stickstoffatom N2 ist im Unterschied zur Phenylverbindung **1**, aber in Übereinstimmung mit **2** pyramidal umgeben.

Umsetzungen von Dimethylindiumchlorid mit Hydrazinen im Molverhältnis 2 : 1

Die Bildung von Bisaddukten, in denen jedes Stickstoffatom einer Hydrazineinheit an eine Lewis-Säure koordiniert, war bisher mit Aluminium- oder Galliumverbindungen nicht beobachtet worden. Mögliche Ursachen sind sterische und elektrostatische Wechselwirkungen über die kurze N–N-Bindung. Der größere Kovalenzradius der Indiumatome sollte möglicherweise zu einer Verminderung der sterischen Abstoßung beitragen. Wir setzten daher die genannten Hydrazinderivate mit zwei Äquivalenten Dimethylindiumchlorid um. Aus der entsprechenden Reaktion

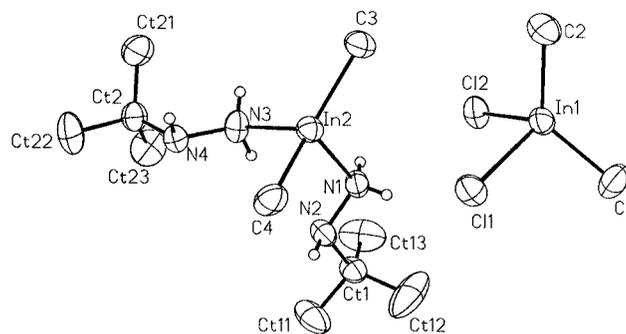
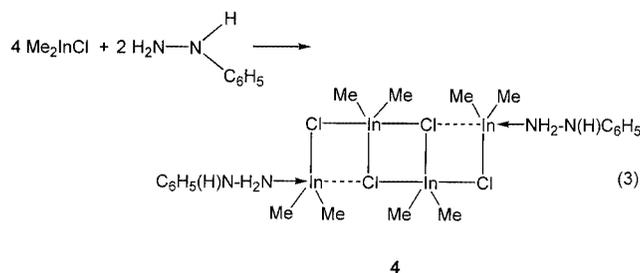


Abb. 3 Molekülstruktur von **3**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Wasserstoffatome mit Ausnahme der N–H-Protonen sind nicht eingezeichnet.

von Phenylhydrazin erhielten wir farblose Kristalle der Verbindung **4** in lediglich 21 % Ausbeute (Gl. (3)), die im ^1H -NMR-Spektrum die Resonanzen der Methylgruppen am Indiumatom und der Phenylprotonen im richtigen Verhältnis für ein 2 : 1-Addukt aufwiesen. Für die chemisch unterschiedlichen N–H-Protonen beobachteten wir wie in **1** zwei deutlich separierte Resonanzen ($\delta = 5,50$ und $2,89$). Wie das Ergebnis der Kristallstrukturbestimmung zeigt (siehe unten), bildet sich jedoch nicht das Bisaddukt, sondern zwei Hydrazinmoleküle binden terminal an einen kurzen Ausschnitt der Me_2InCl -Struktur mit insgesamt vier Formeleinheiten. Daraus resultieren eigentlich zwei chemisch unterschiedliche Sorten von Methylgruppen, bei Raumtemperatur wird jedoch vermutlich wegen eines schnellen Austauschs nur ein scharfes Singulett erhalten. Systematische NMR-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen in Toluol- D_8 ergaben zwar leichte Veränderungen in den chemischen Verschiebungen, aber bis -90°C keine Aufspaltung des Methylsignals. Mit *tert*-Butylhydrazin ließen sich unter gleichen Bedingungen in einer nicht reproduzierbaren Reaktion nur wenige Kristalle der Verbindung **5** isolieren, deren Molekülstruktur ebenfalls weiter unten diskutiert wird.



Einkristalle der Verbindung **5** wurden aus der Reaktionsmischung in Toluol durch Abkühlen auf -15°C erhalten. Sie zeigen die zentrosymmetrische, trikline Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle, das mit seinem inneren In_2Cl_2 -Heterozyklus auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt. Die Positionen der drei Wasserstoffatome in den Hydrazinliganden wurden in Differenz-Fourier-Karten gefunden und isotrop verfeinert. Vier Formeleinheiten des Chlorids werden durch zwei Phenylhydra-

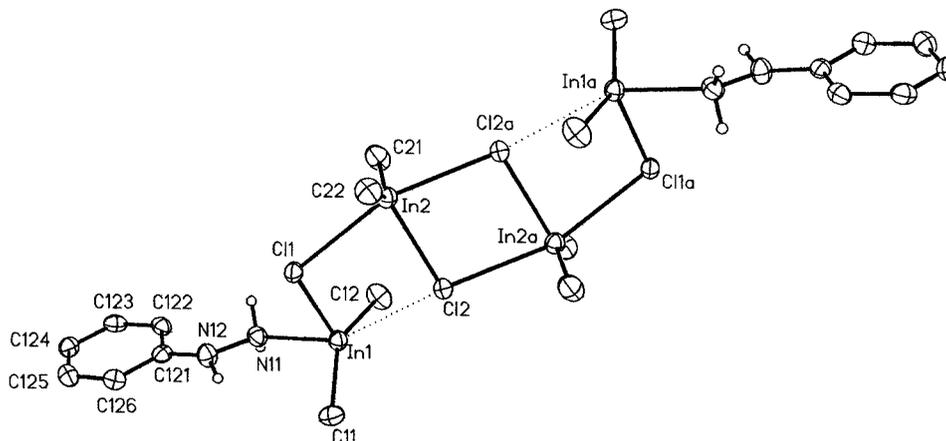


Abb. 4 Molekülstruktur von **4**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Wasserstoffatome mit Ausnahme der N–H-Protonen sind nicht eingezeichnet. Die schwache Wechselwirkung In1–Cl2 (330,8 pm) wird durch gestrichelte Linien verdeutlicht.

zinnmoleküle terminal koordiniert (Abbildung 4). Dabei ergibt sich ein Ausschnitt aus der Leiterstruktur von reinem Me_2InCl [23], in der die fünffach koordinierten Indiumatome durch dreifach koordinierte Chloratome unter Ausbildung einer unendlichen Abfolge von In_2Cl_2 -Vierringen miteinander verbunden sind. Ähnlich wie in der Ausgangsverbindung werden für den inneren In_2Cl_2 -Vierring zwei unterschiedlich lange In–Cl-Abstände beobachtet (In2–Cl2 254,8 pm; In2–Cl2a 285,4 pm), wobei die kürzeren Abstände entlang der Leitersprossen gefunden werden. Der Vierring hat eine rautenförmig verzerrte Struktur mit den größeren Winkeln an den Chloratomen (In2–Cl2–In2a 98,1°; Cl2–In2–Cl2a 81,9°). Während mit 253,3 (In1–Cl1) und 286,3 pm (In2–Cl1) zwei weitere normale Abstände in den äußeren Ringen vorliegen, ist eine Seite, (In1–Cl2), die in der Abbildung gestrichelt dargestellt ist, mit 330,8 pm sehr stark verlängert. Dennoch darf man diesen langen Kontakt für die vollständige Beschreibung der Koordinationssphäre des Indiumatoms In1 nicht vernachlässigen, die sich als verzerrt trigonal bipyramidal mit den Atomen Cl1, C11 und C12 in der Äquatorebene ansehen läßt. Aus dieser Ebene ragt In1 lediglich 22 pm in Richtung des Stickstoffatoms N11 heraus, die Winkelsumme über die drei eingeschlossenen Winkel nähert sich mit 356,4° dem idealen Wert. Wie in der Ausgangsverbindung sind die Winkel zwischen den Methylgruppen mit 147,9 (In1) bzw. 144,7° (In2) sehr stark aufgeweitet. Das an die Phenylgruppe gebundene Stickstoffatom hat eine annähernd planare Umgebung (Winkelsumme 350,7°); die N–N-Bindungslängen liegen mit 141,0 pm erwartungsgemäß (siehe oben) im unteren Bereich der in Hydrazinaddukten gefundenen Werte.

Das entsprechende Dimethylindiumchlorid-*tert*-Butylhydrazin-Addukt **5** wurde nur in wenigen Kristallen isoliert, seine reproduzierbare Darstellung gelang nicht. Seine Kristallstruktur ist jedoch so bemerkenswert, daß wir sie trotz der präparativen Schwierigkeiten vorstellen möchten. **5** kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen orthorhombi-

schen Raumgruppe $\text{Pna}2_1$; Einzelheiten zur Messung und zur Kristallstrukturbestimmung finden sich in Tabelle 1. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 5 wiedergegeben. Sie enthält einen zentralen In_2Cl_2 -Heterozyklus aus den Atomen In5, Cl5, In6 und Cl6, der ähnlich wie in **4** oder dem nicht-komplexierten Me_2InCl stark unterschiedliche In–Cl-Abstände von 251,1 und 292,1 pm (Tabelle 2) aufweist. Die Indiumatome haben die Koordinationszahl fünf und binden neben den Methylgruppen noch an zwei verbrückende Chloratome mit In–Cl-Abständen (In5–Cl4 und In6–Cl8) von 278,0 pm. Über diese Chlorobrücken wird der innere Vierring mit zwei Fünfringen verbunden, in denen jeweils zwei Indiumatome durch ein Chloratom (Cl3; Cl7) und ein Hydrazinmolekül miteinander verbunden sind. Die In–Cl-Abstände sind wiederum sehr unterschiedlich (249,1 und 291,6 pm). Die längeren Abstände treten zu den Indiumatomen (In4, In8) auf, die gleichzeitig an die Brückenchloratome Cl4 und Cl8 koordinieren. Zu diesen Indiumatomen werden die deutlich kürzeren In–N-Bindungslängen beobachtet, die mit 231,2 pm denjenigen der zuvor beschriebenen Addukte entsprechen. Mit deutlich längeren In–N-Abständen (257,7 pm) werden die Fünfringe komplettiert (Summe der van der Waals-Radien In und N 340 pm [24]), wobei jetzt die an *tert*-Butylgruppen gebundenen Stickstoffatome (N42–In3, N82–In7) involviert sind, so daß die langen Abstände möglicherweise durch sterische Wechselwirkungen beeinflusst sind. Über einen sehr langen Abstand (In7–Cl11 310,0 pm) ist In7 mit einer dimeren $\text{In}_2\text{Cl}_2\text{Me}_4(\text{N}_2\text{H}_3\text{CMe}_3)_2$ -Einheit verbunden, deren Struktur derjenigen von **1** entspricht. Sie weist recht unterschiedliche In–Cl-Abstände auf (In1–Cl1 273,6 pm; In2–Cl1 292,7 pm; In2–Cl2 281,9 pm), die In–N-Abstände sind mit 226,6 pm etwas kürzer als in den übrigen Addukten.

Die in der Abbildung 5 dargestellte asymmetrische Einheit der Zusammensetzung $(\text{InMe}_2\text{Cl})_8[\text{H}_2\text{N-N}(\text{H})\text{CMe}_3]_4$ stellt lediglich einen Ausschnitt aus einem dreidimensionalen Netzwerk dar. Zum einen bilden sich eindimensionale unendliche Ketten mit alternierender Anordnung von Indi-

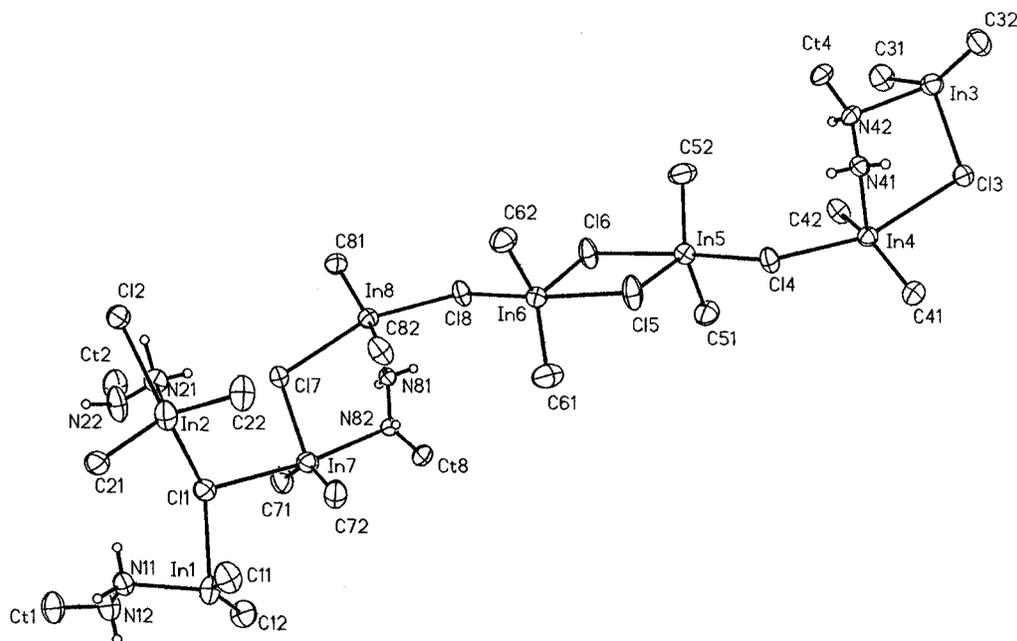


Abb. 5 Asymmetrische Einheit von **5**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Methylgruppen von *tert*-Butylsubstituenten sind nicht eingezeichnet.

um- und Chloratomen (In1–Cl1–In2–Cl2–In1A.....), die in Abbildung 6 senkrecht eingezeichnet sind. Neben den bereits diskutierten Abständen werden zur Beschreibung dieser Ketten noch die symmetrieäquivalenten Abstände Cl2–In1' und In1–Cl2' mit jeweils 300,5 pm benötigt (Tabelle 2). Von diesen In_xCl_x-Ketten zweigen die bereits diskutierten Ketten mit alternierender Anordnung von zwei Fünfringen und einem Vierring ab. Sie verbrücken jeweils zwei polymere InCl-Einheiten und bilden gegeneinander versetzte Sprossen. Die Verzweigung erfolgt beispielsweise über die Wechselwirkungen In1–Cl1 (310,0 pm), In3–Cl2'' und In3'–Cl2 (je 296,3 pm), so daß Cl1 und Cl2 Koordinationszahlen von drei erreichen. Die Sprossen setzen an jedem Chloratom der In_xCl_x-Ketten an, wobei diejenigen, die aus einer asymmetrischen Einheit (Cl1 und Cl2) hervorgehen, in einer Ebene liegen. Erst das übernächste Paar an Chloratomen führt aber wieder zu einem Strang, der streng parallel zu der ersten Kette aus Vier- und Fünfringen liegt. Die dazwischen liegenden Chloratome (z. B. Cl2a und Cl1b in der Abbildung 6) verknüpfen dagegen Ketten, die einen entgegengesetzten Neigungswinkel zu der in Abbildung 6 gezeigten Kette aufweisen (Winkel zwischen benachbarten Strängen 56°). Diese unterschiedliche räumliche Orientierung der Ketten aus Vier- und Fünfringen wird in einem Ausschnitt in Abbildung 7 verdeutlicht. Die Wiederholung dieser Motive aus annähernd senkrecht zueinander stehenden Ketten bzw. aus Ketten mit gegenläufigen Neigungswinkeln führt schließlich zu einem dreidimensionalen Gerüst aus Indiumatomen, Chloratomen und Hydrazinmolekülen. In die entstehenden Hohlräume werden Cyclopentanmoleküle eingelagert.

Molekülstruktur von Tri(*tert*-butyl)indium (**6**)

Tri(*tert*-butyl)indium (**6**) wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von Di(*tert*-butyl)indiumchlorid als gelber Feststoff erhalten. Seine gezielte Synthese aus InCl₃ und *tert*-Butylgrignard ist lange bekannt [25], eine Kristallstrukturbestimmung wurde unserer Kenntnis nach bisher nicht publiziert. Wir erhielten Einkristalle von **6** durch Sublimation im Vakuum (10⁻² Torr, 40 °C). Sie kristallisieren in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Einzelheiten zur Messung und Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 1. Alle *tert*-Butylgruppen sind fehlgeordnet, die Methylgruppen wurden auf Splitpositionen verfeinert. **6** ist auch im festen Zustand monomer mit dreifach koordiniertem zentralem Indiumatom (Abb. 8). Dessen Umgebung ist nahezu ideal planar mit einer Winkelsumme von 359,8°, und das Indiumatom weicht mit 5 pm nur wenig von der durch die inneren Kohlenstoffatome aufgespannte Ebene ab. Die In–C-Abstände liegen mit 221,6 pm im längeren Bereich vergleichbarer homoleptischer Trialkyl- oder Triaryllindiumverbindungen [26].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon in auf üblichem Weg getrockneten Lösungsmitteln (Toluol über Na/Benzophenon; Pentafluorbenzol über Molsieb) durchgeführt. Dimethyl- und Di(*tert*-butyl)indiumchlorid erhielten wir nach Literaturvorschriften [27, 25]; Tri(*tert*-butyl)indium (**6**) entstand als Nebenprodukt bei der Synthese des entsprechenden Monohalogenids. *tert*-Butylhydrazin wurde uns von der Firma MOCHEM (Marburg) zur Verfü-

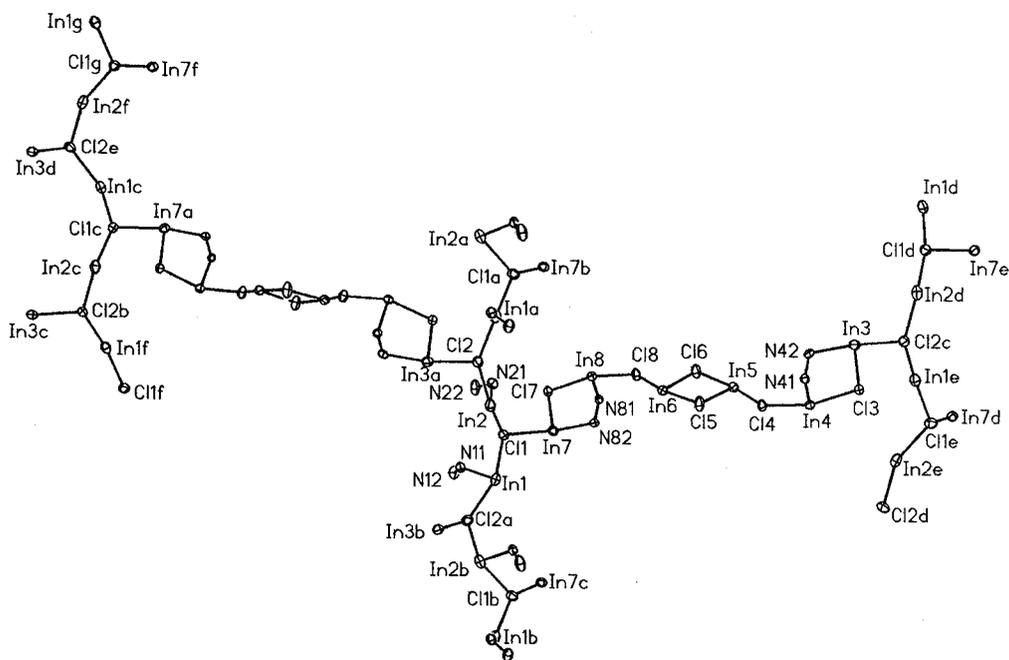


Abb. 6 Kettenstrukturen von **5** dargestellt anhand des Gerüsts aus Indium-, Chlor- und Stickstoffatomen. Senkrecht stehen drei Ketten aus alternierenden In- und Cl-Atomen.

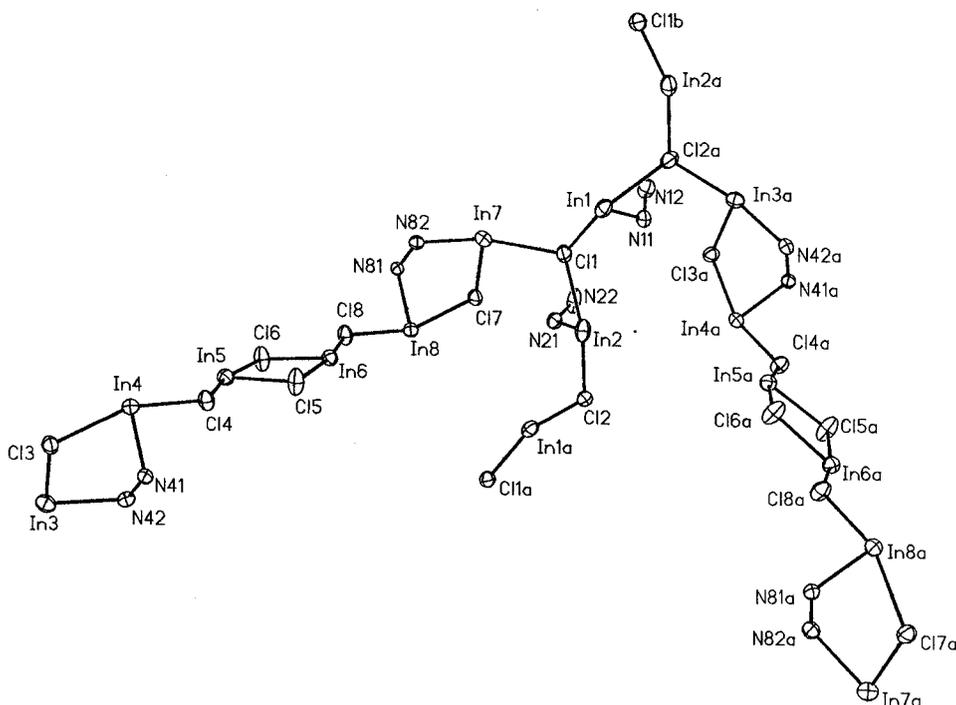


Abb. 7 Zwei über die In_xCl_x -Ketten verknüpfte Baueinheiten in **5** aus Vier- und Fünfringen mit entgegengesetzten Neigungswinkeln.

gung gestellt. Käufliches Phenylhydrazin (Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Synthese von (Phenylhydrazin)dimethylindiumchlorid (1): 0,753 g (4,18 mmol) Me_2InCl werden in 25 ml Toluol suspendiert und mit 0,452 ml (0,497 g; 4,60 mmol) Phenylhydrazin versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird die klare Lösung konzentriert und auf -15°C gekühlt. Das Produkt kristallisiert in Form farblos

ser Stäbchen. Ausbeute: 0,940 g (78 %, bezogen auf Me_2InCl). Schmelzpunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 106°C . – Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 290; ber. 288,5 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- D_8 , 200 MHz, 298 K): $\delta = 7,00$ (2 H, pseudo-t, meta-H Phenyl); 6,75 (1 H, pseudo-t, para-H Phenyl); 6,23 (2 H, pseudo-d, ortho-H Phenyl); 5,47 (1 H, s, br., N-H); 2,96 (2 H, s, br., NH_2); 0,18 (6 H, s, InMe). – $^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- D_8 , 75,5 MHz, 298 K): $\delta = 149,9$; 120,7; 113,3 (Phenyl); $-1,4$ (InC). – IR (cm^{-1} ; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 3383 w,

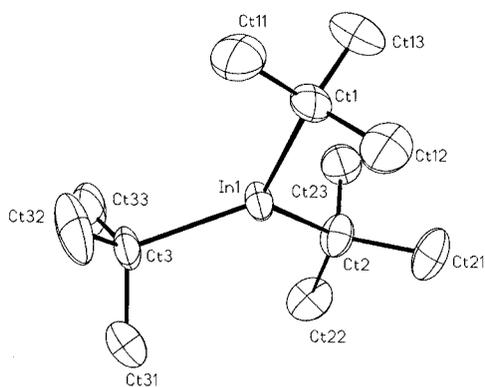


Abb. 8 Molekülstruktur von **6**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Nur eine Position der fehlgeordneten *tert*-Butylgruppen ist dargestellt. Wasserstoffatome bleiben unberücksichtigt.

3299 w, 3256 vw, 3193 vw vNH; 2923 vs, 2855 vs (Nujol); 1596 w Phenyl; 1462 s, 1377 s (Nujol); 1314 w, 1277 w, 1261 m δ CH₃; 1190 w, 1165 w, 1150 w, 1126 w, 1093 w, 1077 m, 1051 m, 1021 m δ CH, vNN, vCN, vCC; 838 w, 802 m, 722 s, 698 s, 613 w δ CC; 540 m, 513 w, 487 w, 457 w vInC, vInN.

Synthese von (*tert*-Butylhydrazin)di(*tert*-butyl)indiumchlorid (2**):** 0,096 g (0,363 mmol) Di(*tert*-butyl)indiumchlorid werden in 25 ml Toluol gelöst und bei -40°C tropfenweise mit 3,6 ml einer 0,1 M Lösung von *tert*-Butylhydrazin (0,36 mmol) in Toluol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h gerührt. Die klare Lösung wird konzentriert und auf -30°C gekühlt. Das Produkt **2** kristallisiert in Form von farblosen Nadeln. Ausbeute: 0,058 g (45 %, bezogen auf das Indiumhalogenid). – Schmelzpunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 128°C .

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz, 298 K): $\delta = 3,83$ (3 H, s, br., N₂H₃); 1,41 (18 H, s, In–CMe₃); 0,68 (9 H, s, N–CMe₃). – **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75,5 MHz, 298 K): $\delta = 32,0$ (In–CMe₃); 30,2 (In–C); 25,6 (In–CMe₃). – **IR** (cm⁻¹; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 3406 vw, br., 3276 vw, 3160 vw, br. vNH; 2924 vs, 2854 vs, 1460 s, 1377 s (Nujol); 1305 w, 1260 m δ CH₃; 1225 m, 1095 m, 1026 m vCC, vCN, vNN; 843 w, 804 m, 720 w, 699 w vC₃C, δ CC; 514 w, 474 vw, 390 vw vInC, vInN.

Synthese von [Di(*tert*-butylhydrazin)dimethylindium]dichlorid (3**):** 0,433 g (2,40 mmol) Dimethylindiumchlorid werden bei -20°C in 40 ml Toluol suspendiert. Dazu gibt man 0,26 ml (0,211 g; 2,40 mmol) *tert*-Butylhydrazin, wobei sich der Feststoff rasch auflöst. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig abdestilliert und der Rückstand aus Pentafluorbenzol umkristallisiert. Ausbeute: 0,231 g (36 %, bezogen auf Me₂InCl). – Schmelzpunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 66°C .

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz, 298 K): $\delta = 3,45$ (3 H, s, N₂H₃); 0,68 (9 H, s, CMe₃); 0,21 (6 H, s, InMe₂). – **¹H-NMR** (Toluol-D₈, 400 MHz, 340 K): $\delta = 3,26$ (N₂H₃); 0,69 (CMe₃); 0,08 (InMe₂). – **¹H-NMR** (Toluol-D₈, 400 MHz, 300 K): $\delta = 3,40$ (N₂H₃); 0,67 (CMe₃); 0,13 (InMe₂). – **¹H-NMR** (Toluol-D₈, 400 MHz, 210 K): $\delta = 4,0$ und 3,8 (jeweils breit; N₂H₃); 0,75 (CMe₃); 0,41 (InMe₂). – **¹³C-NMR** (C₆D₆, 100 MHz, 298 K): $\delta = 55,2$ (N–C); 26,3 (CMe₃); –1,5 (InMe₂). – **IR** (cm⁻¹; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 3298 w, 3283 w, 3228 vw, 3204 vw, 3156 vw vNH; 2924 vs, 2854 vs (Nujol); 1584 vw, 1528 vw; 1462 s, 1376 s (Nujol); 1260 m δ CH₃; 1230 vw, 1214 w, 1164 w, br., 1126 w, 1096 m, 1071 m, 1044 m, 1028 m vCC, vCN, vNN; 842 w, 805 m, 720 m, 700 w vC₃C, vNN; 546 vw, 514 w, 490 vw, 458 vw vInC, vInN.

Synthese von Di(phenylhydrazin)tetrakis(dimethylindiumchlorid) (4**):** 0,439 g (2,43 mmol) Dimethylindiumchlorid werden in 40 ml Toluol unter Erwärmen gelöst. Dazu gibt man 0,12 ml (0,131 g; 1,21 mmol) Phenylhydrazin. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt kristallisiert beim Abkühlen des Reaktionsgemisches auf -15°C in Form von farblosen Nadeln. Aus-

beute: 0,122 g (21 %, bezogen auf Me₂InCl). – Schmelzpunkt (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 110°C ; Zersetzung ab 118°C .

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz, 298 K): $\delta = 7,00$ (2 H, pseudo-t, meta-H Phenyl); 6,76 (1 H, pseudo-t, para-H Phenyl); 6,24 (2 H, pseudo-d, ortho-H Phenyl); 5,50 (1 H, br., N–H); 2,89 (2 H, br., NH₂); 0,17 (12 H, s, InMe₂). – **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75,5 MHz, 298 K): $\delta = 129,3$; 121,4 und 113,7 (Phenyl); 0,1 (InMe₂). – **IR** (cm⁻¹; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 3312 w, 3274 w, 3218 w, 3148 w vNH; 2924 vs, 2854 vs (Nujol); 1600 m Phenyl; 1461 s, 1377 s (Nujol); 1308 w, 1268 m δ CH₃; 1188 w, 1155 m, 1078 m, 1046 m, 1018 m vCC, vCN, vNN; 891 w, 843 w, 755 m, 722 s, 691 m vC₃C, vNN; 550 w, 539 w, 499 vw, 459 w vInC, vInN. Im **Massenspektrum** (EI) lassen sich nur Bruchstücke der reinen Komponenten nachweisen, die höchste Masse entspricht [In₂Me₃Cl₂]⁺.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] D. K. Gaskill, N. Bottka, M. C. Lin, *J. Crystal Growth* **1986**, *77*, 418; H. Okumura, S. Misawa, S. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 1058; S. Miyoshi, K. Onabe, N. Ohkouchi, H. Yaguchi, R. Ito, S. Fukatsu, Y. Shirak, *J. Crystal Growth* **1992**, *124*, 439; R. T. Lee, G. B. Stringfellow, *J. Electron. Mater.* **1999**, *28*, 963; M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto, T. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1986**, *25*, L945; S. Fujieda, M. Mizuta, Y. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, *26*, 2067; H. Okumura, S. Yoshida, S. Misawa, E. Sakuma, *J. Crystal Growth* **1992**, *120*, 114; V. Lakhota, D. A. Neumayer, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Ekerdt, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 546.
- [2] W. Uhl, J. Molter, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 321.
- [3] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2284.
- [4] W. Uhl, J. Molter, R. Koch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2021.
- [5] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2011.
- [6] Y. Kim, J. H. Kim, J. E. Park, H. Song, J. T. Park, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545–546*, 99.
- [7] D. Cho, J. E. Park, B.-J. Bae, K. Lee, B. Kim, J. T. Park, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 162.
- [8] V. C. Gibson, C. Redshaw, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 961.
- [9] J. S. Silverman, C. D. Abernethy, R. A. Jones, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **1999**, 1645.
- [10] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Organometallics* **2000**, *19*, 4422.
- [11] H. Nöth, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1931.
- [12] W. Uhl, J. Molter, R. Koch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2255.
- [13] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2717.
- [14] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1510.
- [15] D. W. Peters, E. D. Bourret, M. P. Power, J. Arnold, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 108.
- [16] D. W. Peters, M. P. Power, E. D. Bourret, J. Arnold, *Chem. Commun.* **1998**, 753.
- [17] B. Luo, W. L. Gladfelder, *Chem. Commun.* **2000**, 825.
- [18] D. A. Neumayer, A. H. Cowley, A. Decken, R. A. Jones, V. Lakhota, J. G. Ekerdt, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4698.
- [19] H. Nöth, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 602.
- [20] T. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry*, Vol. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London 1989.

- [21] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997.
- [22] K. M. Harmon, R. R. Lake, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1921; L. W. Schroeder, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 594; V. M. Padmanabhan, H. G. Smith, S. W. Peterson, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 928; J. Lindgren, I. Olovsson, *Acta Crystallogr.* **1968**, *B24*, 549 und 554; D. Mootz, W. Poll, H. Wunderlich, H.-G. Wussow, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3499; U. Müller, H.-D. Dörner, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 198; R. T. Swann, A. W. Hanson, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 818; S. Sowrirajan, G. Aravamudan, M. Seshasayee, G. C. Rout, *Acta Crystallogr.* **1985**, *C41*, 576; G. C. Rout, M. Seshasayee, G. Aravamudan, S. Sowrirajan, *Polyhedron* **1984**, *3*, 921; D. Mootz, J. Hoken, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1239; J. L. Atwood, S. G. Bott, C. M. Means, A. W. Coleman, H. Zhang, M. T. May, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 467.
- [23] H. D. Hausen, K. Mertz, E. Veigel, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *410*, 156.
- [24] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4th edition, Harper Collins, New York, 1993.
- [25] D. C. Bradley, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, B. Hussain, *Organometallics* **1988**, *7*, 1112.
- [26] J. T. Leman, A. R. Barron, *Organometallics* **1989**, *8*, 2214; B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *592*, 42; A. J. Carty, M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. Singh, N. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3637; J. F. Malone, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3362; R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2070; E. L. Amma, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4141; A. J. Blake, S. Craddock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2393.
- [27] H. C. Clark, A. L. Pickard, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 427.