

Die Kristallstruktur von *cis*- und *trans*-N-*iso*-Propylamidodimethylindium, [(CH₃)₂In-N(H)ⁱC₃H₇]₂

F. Cordeddu, H.-D. Hausen[†] und J. Weidlein*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 2001.

The Crystal Structure of *cis*- and *trans*-N-*iso*-Propylamidodimethyl Indium, [(CH₃)₂In-N(H)ⁱC₃H₇]₂

Abstract. According to the X-ray structure determination [(CH₃)₂In-N(H)ⁱC₃H₇]₂ (prepared from InMe₃ (Me = CH₃) and H₂NⁱPr (ⁱPr = CH(CH₃)₂) crystallizes in the monoclinic space group P2₁/n with 3 dimeric *trans* as well as 3 dimeric *cis* isomers per unit cell. The centrosymmetric form has a planar In₂N₂ core

with In–N bonds of 222.1(4) and 222.9(5) pm, respectively, the skeleton of the *cis* isomer with In–N bonds of 221.4(4) pm is slightly folded (13.7°). Some ¹H, ¹³C NMR, IR, and Raman data are reported.

Keywords: Indium; Dimethylindiumamide; Crystal structure

In seiner unlängst erschienenen, umfangreichen Übersichtsarbeit berichtet Carmalt über Synthesemöglichkeiten und strukturelle Charakteristika bisher bekannter gallium- und indiumorganischer Amido- und Imidoderivate [1]. Als potentielle Zwei-Komponenten-Vorstufen für die epitaktische Darstellung von 13/15-Halbleitermaterialien erlangten diese Verbindungen in den vergangenen zwei Dekaden ein ungewöhnliches Interesse, doch erwies sich letztlich noch kein Vertreter den normalerweise genutzten, einfachen, wenn auch heiklen Metallalkylen als gleichwertig oder gar überlegen. Dennoch lieferte die akribische Suche nach geeigneten Produkten eine Vielfalt an spektroskopischen sowie röntgenstrukturanalytischen Fakten, die hier durch ein weiteres Beispiel ergänzt werden. Dialkylindium-monoamidoderivate der Form R₂In–NR'₂ sind in Lösung und im Kristall fast ausnahmslos dimer und am einfachsten nach der "HX-Methode" aus InR₃ und HNR'₂ unter Eliminierung von RH zugänglich. Für die weitaus selteneren, unsymmetrisch substituierten Organoindiumamide der Zusammensetzung R₂In–NR'R'' sind mehrere, zum Teil sehr spezielle Darstellungsverfahren (z. B. [2]) bekannt, doch stellt die unter Alkaneliminierung verlaufende Umsetzung von InR₃ mit einem primären Amin, H₂NR' (R'' = H), im Molverhältnis 1:1 wiederum die einfachste Synthesvariante dar. Auch diese Verbindungen sind im gelösten wie im festen Zustand zweifach assoziiert und weisen in der Regel ein planares In₂N₂-Vierringgerüst auf. Die Asymmetrie der NR'R''-Amidofunktion bedingt neben einer zentrischen *trans*- eine azentrische *cis*-Form, was mit Hilfe der ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren sehr einfach zu belegen ist. Das *cis:trans*-Isomerenverhältnis variiert in Abhängigkeit von der Temperatur, der Art des Zentralatoms M sowie der Größe der Reste R, R' und/oder R'' signifikant. In der homologen Reihe, z.B. der *iso*-Propylamidoderivate [Me₂M–N(H)ⁱPr]₂ dominiert in einer benzolischen Lösung bei 300 K die *cis*-Form mit 70 % (M = Al), 60 % (Ga) und ca. 50 %

(In), während bei den entsprechenden *tert*-Butylamiden mit etwa 80 % (Al), 70 % (Ga) bzw. 60 % (In) das *trans*-Isomer überwiegt. Plausiblerweise wird bei noch voluminöseren Resten R' und/oder R'' diese sterisch günstigere Form noch mehr bevorzugt (z.B. bei [Me₂In–N(Me)SnMe₃]₂ zu 75 %, bei [Me₂In–N(Pr)SnMe₃]₂ zu 100 % [2]). Die Titelverbindung stellt – unseres Wissens – den ersten Vertreter dieser gemischt-substituierten Organoindiumamidoderivate dar, der nicht nur in Lösung sondern auch im Kristall neben der sonst ausschließlich existierenden *trans*-Form zusätzlich auch als *cis*-Isomer auftritt.

Man erhält [Me₂In–N(H)ⁱPr]₂ durch Pyrolyse von Me₃In·NH₂ⁱPr bei 116–118 °C (5–6 h, Normaldruck) unter strengstem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit Ausbeuten von 85–90 %. Die Reinigung des Amids erfolgt durch Destillation bei 100–104 °C und 10^{–3} hPa, für die Röntgenstrukturbestimmung geeignete, nadelförmige Einkristalle konnten beim langsamen Auskristallisieren der klaren Schmelze (Fp. 76–77 °C) erhalten werden. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb von 120 °C unter weiterer Eliminierung von Propan und der Abscheidung metallischen Indiums; im Rückstand ist das tetramere Imid [MeIn·NⁱPr]₄ [3] nur in sehr geringen Mengen nachzuweisen. Das genannte Addukt läßt sich entsprechend dem Galliumpendant [4] durch Co-Kondensation von *iso*-Propylamin und Trimethylindium-Diethyletherat (Verhältnis 1:1) bei –196 °C, langsamem Anwärmen der Mischung auf Zimmertemperatur (1–2 h) und abschließendem Entfernen des Ethers unter etwas vermindertem Druck in nahezu quantitativer Ausbeute gewinnen.

Das ¹H- bzw. ¹³C-{¹H}-Kernresonanzspektrum in D₈-Toluol zeigt im Temperaturbereich von ca. 273–360 K nur marginale Intensitätsveränderungen der Signale des etwa im Verhältnis 1:1 vorliegenden *cis:trans*-Isomereengemischs:

δ¹H (gegen TMS, ca. 300 K) für *cis* [*trans*]: 2,93 [2,90] (he, CH); 0,80 [0,81] (d, CH₃C); 0,36 [0,44] (d, NH); –0,11 und –0,20 [–0,15] (s, CH₃In). (δ¹³C{¹H}) (gegen TMS, ca. 295 K): 47,17 [47,30] (CH); 28,76 [28,54] (CH₃); –6,81 und –10,61 [–8,26] (CIn).

In den weitgehend identischen Schwingungsspektren der festen und der gelösten Verbindung stellt die auffällige Verbreiterung sowie die IR/Ramankoinzidenz aussagekräftiger Streckschwingungen ei-

* Prof. Dr. J. Weidlein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart

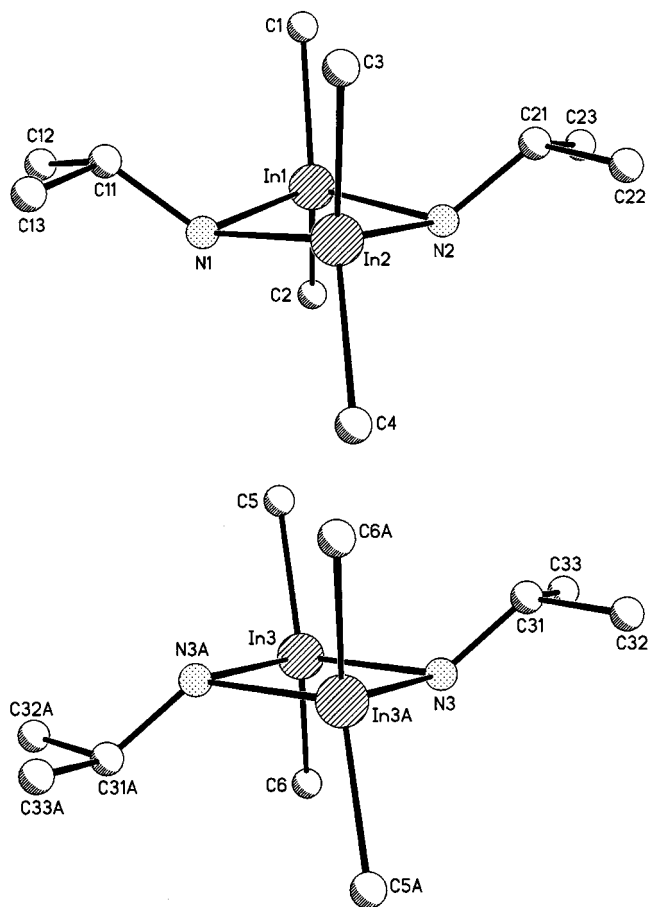


Abb. 1 (oben) Molekülstruktur von *cis*-[Me₂In–N(H)ⁱPr]₂; (unten) Molekülstruktur von *trans*-[Me₂In–N(H)ⁱPr]₂. (Wasserstoffatome der NH-, CH- und CH₃-Gruppen nicht eingezeichnet)

nen ersten Hinweis auf das Vorliegen eines (Isomeren)Gemischs dar:

3268 (IR: s/RE s, p: ν_{NH}); 1161, 1154 (Sch, st/st, Sch, p, dp: δ_sCH₃In); 825, 796 (st-m/s-m, p, dp: ν_sCC₂); 540 (st/ss: ν_{as}In₂N₂); 507 (st/m, dp: ν_{as}InC₂); 480 (st-m, b/sst, p: ν_sInC₂+ν_sIn₂N₂); 206 cm⁻¹ (s-m/m, p: δ_sInC₂).

Mit Hilfe der Frequenzdifferenz (ν_{as}–ν_s) InC₂ läßt sich der C–In–C Valenzwinkel zu 129±2° abschätzen.

In der monoklinen Einheitszelle [5] befinden sich insgesamt 6 dimerе Moleküle, die zu gleichen Teilen angenäherte C_{2h}-(*trans*)- bzw. C_{2v}-(*cis*)-Struktur aufweisen, wogegen das *cis:trans* Isomerenverhältnis bei der homologen, triklin kristallisierenden Aluminiumverbindung [Me₂Al–N(H)ⁱPr]₂ 2:1 beträgt [6]. Die Struktur der zentrischen Molekel zeigt keine Besonderheiten: die Ringbindungs-längen des planaren In₂N₂-Skeletts sind mit 222,1(4) bzw. 222,9(5) pm lediglich ca. 1 pm kürzer als das Mittel der zwischen 230,5 (für [Me₂In–N(SiMe₃)₂] [7]) und 218,5 pm (für [Pr(Cl)In–N(H)ⁱBu]₂ [8]) gefundenen In–N-Abstände verwandter Organoindiumamide [1]. Auch die In–C-Bindungen entsprechen mit 213,7(7) pm der "Norm". Hiervon unterscheidet sich die azen-trische *cis*-Form durch eine Verkürzung der In–N und umgekehrt durch eine Aufweitung der In–C Bindungen um knapp 1 pm, vor allem aber durch die schwache Faltung des In₂N₂-Vierrings um 13,7° längs der In⋯In-Diagonalen, was die Faltung der Gerüst-ringe z.B. von [tBu₂In–NEt₂]₂ (5,0°) oder [tBu₂In–NⁿBu₂]₂ (2,1°) [9] bei

Tabelle 1 Bindungslängen/pm und -winkel/° für (Me₂In–N(H)ⁱPr)₂

<i>cis</i> -Form		<i>trans</i> -Form	
In1–C1	214,4(5)	In3–C5	214,0(7)
In1–C2	214,4(5)	In3–C6	213,4(7)
In2–C3	215,4(5)	In3–N3	222,1(4)
In2–C4	215,8(6)	In3–N3A	222,9(5)
In1–N1	221,8(4)	N3–C31	141,7(7)
In1–N2	221,1(4)	C31–C32	152,5(8)
In2–N1	221,4(4)	C31–C33	149,9(8)
In2–N2	220,0(4)	In3⋯In3A	328,28(8)
N1–C11	147,3(6)		
N2–C21	148,5(6)		
C1–In1–C2	129,2(2)	C5–In3–C6	131,5(3)
C3–In2–C4	129,8(2)	N3–In3–N3A	84,9(2)
N1–In1–N2	83,92(14)	In3–N3–In3A	95,1(2)
In1–N1–In2	95,0(2)	In3–N3–C31	119,8(4)
N1–In2–N2	84,16(14)	In3A–N3–C31	122,5(4)
In1–N2–In2	95,5(2)	C5–In3–N3	109,7(3)
In1–N1–C11	117,7(3)	C5–In3–N3A	104,2(2)
In1–N2–C21	117,7(3)	C6–In3–N3	104,4(2)
In2–N1–C11	118,2(3)	C6–In3–N3A	112,3(3)
In2–N2–C21	119,4(3)	C32–C31–C33	111,2(6)

Symmetrieäquivalente Atome A in –x, –y+1, –z.

weitem übertrifft. Während die C–In–C-Bindungswinkel um ca. 2° differieren (und damit die Verbreiterung der InC₂-Stretschwin-gungsbanden zwanglos erklären) sind die N–In–N- bzw. In–N–In-Ringwinkel beider Isomeren im Rahmen des beobachte-ten Fehlers identisch; mit etwa 84° bzw. 95° spiegeln sie die rauten-förmige Verzerrung der Vierringgerüste deutlich wider.

Weitere Parameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, die Abbil-dung 1a und 1b veranschaulichen die Molekülstrukturen der bei-den Isomeren.

- [1] C. J. Carmalt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 217.
- [2] K. Schmid, H.-D. Hausen, K.-W. Klinkhammer, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 945.
- [3] K. Schmid, S. Kühner, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1499.
- [4] F. Cordeddu, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 573; s. dort weitere Lit.
- [5] Kristallstrukturbestimmung für [Me₂In–N(H)ⁱPr]₂: Siemens P4, Mo-Kα-Strahlung, Kristallabmessungen: 0,2 x 0,25 x 0,4 mm³, 173(2) K Meßtemperatur, Lorentz- und Polarisations-effekte, empirische Absorptionskorrektur (ψ-scan); ge-messener Bereich des reziproken Raumes: –1≤h≤20, –1≤k≤11, –24≤l≤24. Gitterparameter: monokline RGr. P2₁/n; a = 1560,7(2), b = 856,2(1), c = 1889,3(2) pm, β = 94,94(1)°; V = 2,5154(5) nm³, Z = 6 (3*cis*/3*trans*), ρ_{Rö} = 1,608 Mg/m³; Absorptionskoeffizient μ = 2,727 mm⁻¹, θ-Bereich: 1,60–28,00° ω-scans. Zahl der gemessenen/unabhängigen Reflexe 7612/6089 (beob.: 4715 mit F>4σ(F)). F(000)=1200. Strukturlösung mit direkten Methoden, Nichtwasser-stoffatome mit anisotropen thermischen Auslenkungspara-metern, Verfeinerung mit den Programmen SHELXTL PC, Release 4.1 May, 1990 und SHELXTL, Version 5, Preliminary Release 9/1/94; volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsummen an F², 190 variable Parameter; "Goodness of Fit" an F² 1,08;

- R1 = 0,039 ($F > 4\sigma(F)$), wR2 = 0,093 (alle Daten). Atomformfaktoren nach Standardangaben (für Nichtwasserstoffatome: Cromer und Mann, für Wasserstoffatome: Stewart et al.; s. z.B. Lit.[21,22] in [2]).
- [6] S. Amirkhalili, P. B. Hitchcock, A. D. Jenkins, J. Z. Nyathi, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 377.
- [7] 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.* **1989**, 366, 11.
- [8] B. Neumüller, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 1559.
- [9] D. L. Freeman, J. D. Odom, W. R. Nutt, L. Lebioda, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2718.