

Journal of Organometallic Chemistry, 406 (1991) 105–118
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21498

Spezielle Silazanderivate von Digallan(4) und Diindan(4) mit Ga–Ga- bzw. In–In-Bindung *

Michael Veith *, Friedrich Goffing, Sabine Becker und Volker Huch

*Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Im Stadtwald,
 W-6600 Saarbrücken (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. Oktober 1990)

Abstract

Al, Ga and In can easily be incorporated in the cyclic silazane $(\text{MeSi})_2(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{H}_2$ (LH_2) through formal substitution of the hydrogen atoms by the metallic elements. LAlMe , LAlCl , LGaCl , LInCl as well as the side product L(H)InCl_2 are obtained in high yields. X-ray structure determinations confirm the molecules LAlMe and L(H)InCl_2 to be polycyclic and the metallic atoms to be four-coordinated by intramolecular nitrogen donors. When LAlCl , LGaCl and LInCl are reduced by sodium naphthalene, in the two latter cases the formation of LGa-GaL and LIn-InL is observed. An X-ray structure determination of LIn-InL shows an In–In bond of 2.768(1) Å with the two indium atoms being coordinated by three nitrogen atoms each (In–N ranging from 2.12(1)–2.298(7) Å). LGa-GaL and LIn-InL can be considered as the first amides of Ga^{II} and In^{II} .

Zusammenfassung

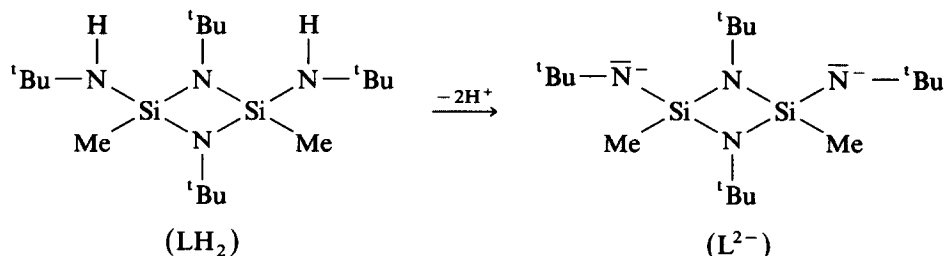
Durch Substitution der Wasserstoffatome lassen sich die Elemente Al, Ga und In leicht in das cyclischen Silazan $(\text{MeSi})_2(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{H}_2$ (LH_2) einbauen. So erhält man in hohen Ausbeuten LAlMe , LAlCl , LGaCl , LInCl und das Nebenprodukt L(H)InCl_2 . Röntgenstrukturanalysen belegen die polycyclische Struktur der Moleküle LAlMe und L(H)InCl_2 , wobei die metallischen Elemente durch intramolekulare Stickstoff-Donoren eine Vierfachkoordination erreichen. Bei der Reduktion von LAlCl , LGaCl und LInCl mit Naphthalin-Natrium entstehen in den beiden letzteren Fällen die Verbindungen LGa-GaL und LIn-InL . Die Röntgenstrukturanalyse von LIn-InL beweist die Existenz der In–In-Bindung (2.768(1) Å); beide Indiumatome sind außerdem noch von drei Stickstoffatomen koordiniert (In–N-Bereich: 2.12(1)–2.298(7) Å). LGa-GaL und LIn-InL können als die ersten Beispiele von Amiden des zweiwertigen Galliums und Indiums aufgefasst werden.

Einleitung

In einer Reihe von Publikationen [1–3] beschrieben Uhl und Mitarbeiter kürzlich die Darstellung und strukturelle Charakterisierung von "organischen" Derivaten des Dialans(4), Digallans(4) und Diindans(4). Wie aus den dort enthaltenen

* Herrn Prof. Dr. K. Fischer, Saarbrücken, zum 60. Geburtstag gewidmet.

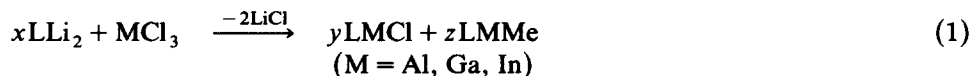
Literaturübersichten zu erkennen ist, gibt es keine gesicherten strukturchemischen Beweise für die Existenz von Aluminium(II)-, Gallium(II)- oder Indium(II)-Verbindungen, die ausschließlich Stickstoffliganden am Metall besitzen. Es schien uns daher lohnend, gezielt nach derartigen Molekülen zu suchen. Als Stickstoffligand verwendeten wir das cyclische Silazylligand $(\text{MeSi})_2(\text{N}^t\text{Bu})_4^{2-}$, das aus dem entsprechenden Silazan durch Abstraktion der Protonen entsteht:



Dieser Ligand L bzw. L^{2-} hatte sich bei der "Stabilisierung" von Germanium-Doppelbindungssystemen $\text{LGe} = \text{X}$ ($\text{X} = \text{NSiMe}_3, \text{S}$) besonders bewährt [5,6].

Synthesen funktionalisierter Al^{III} -, Ga^{III} - und In^{III} -Amide

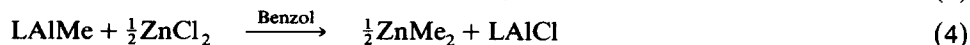
In Analogie zur Synthese von LGaMe und LInMe [7] sollten sich LAlCl , LGaCl und LInCl durch Umsetzung der Elementtrichloride mit dem Dilithiumsalz $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{Li}_2$ (LLi_2) darstellen lassen.



Wie jedoch Gl. 1 anzeigt, entsteht bei dieser Reaktion ein nicht auftrennbares Produktgemisch, das neben der erwarteten Chlorverbindung LMCl die Methylverbindung LMMe enthält. Offenbar fungiert hier LLi_2 über die Methylsilylgruppe als Alkylierungsmittel [8]. Man muß daher alternative Syntheseverfahren zur Gewinnung der reinen Chlorverbindungen benützen oder geeignetere Reaktionsbedingungen finden. Zur Darstellung von LAlCl geht dies relativ einfach, indem man die Reaktion bei -78°C durchführt.



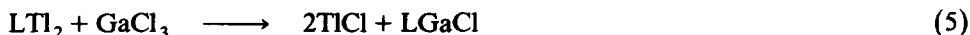
LAlCl entsteht hierbei in etwa 80% Ausbeute und läßt sich durch Sublimation einfach isolieren. Noch eleganter ist das Syntheseverfahren (Gl. 3, 4), das über LAlMe als Zwischenverbindung verläuft.



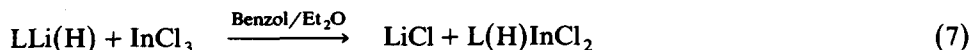
Sowohl LAlMe als auch LAlCl werden in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, wobei das nach Gl. 4 entstehende Zinkdimethyl zusammen mit dem Lösungsmittel als flüchtige Komponente leicht abgetrennt werden kann.

Für die Synthese von LGaCl und LInCl fanden wir als geeignetstes Verfahren die Umsetzung von Galliumtrichlorid mit der Dithalliumverbindung LTl_2 [4] (Gl. 5)

bzw. die Umsetzung des Lithiumsalzes LLi_2 mit Indiumtrichlorid in einer Diethylether/Benzol-Mischung (Gl. 6).



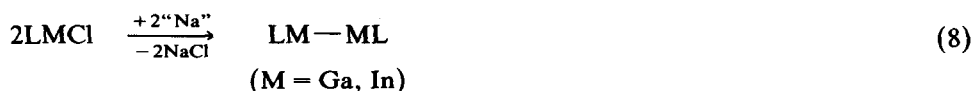
Bei letzterer Reaktion sollte man reines LLi_2 verwenden (Darstellung siehe [4]). Isoliert man die Zwischenstufe LLi_2 nicht, so kann bei unvollständiger Substitution der Wasserstoffatome in LH_2 durch Lithium auch LLi(H) entstehen, was sich dann zu L(H)InCl_2 weiter umsetzt (Gl. 7).



Die neu synthetisierten Verbindungen LAlMe , LAlCl , LGaCl , LInCl und L(H)InCl_2 ergeben korrekte Elementaranalysen und sind (soweit bestimmt) in Benzol (Molmassenbestimmung) und in der Gasphase (Massenspektrometrie) monomer. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen lassen sich in zwei Kategorien einteilen: in der ersten findet man für die vier tert-Butylgruppen des Liganden L zwei Resonanzsignale (LGaCl , LInCl), während in der zweiten drei Signale auftreten (LAlMe , LAlCl , L(H)InCl_2). Wie wir explizit bei einigen Germaniumverbindungen nachgewiesen haben [5], lassen sich die unterschiedlichen Spektren auf Bindungsfluktuationen im Liganden L zurückführen. Hierbei konkurrieren die beiden Stickstoffatome des Si_2N_2 -Vierringes im Liganden L um eine Koordinationsstelle am Metall, was sich auf die chemischen Verschiebungen der am Stickstoff gebundenen tert-Butylgruppen auswirkt. Ist die Lewis-Acidität des Metalls hoch (wie bei LAlMe oder LAlCl), so ist diese Bewegung gegenüber der $^1\text{H-NMR}$ -Frequenz langsam und man findet die erwarteten drei Signale, während bei niedriger Lewis-Acidität (LGaCl bzw. LInCl) der "Stickstoffaustausch" am Metall schneller vonstatten geht. Bei L(H)InCl_2 unterscheiden sich von vornherein (in Bezug auf die Bindungspartner) drei der vier Stickstoffatome. Interessant ist bei dieser Verbindung jedoch, daß man aufgrund der Strukturanalyse (siehe weiter unten) eigentlich vier Resonanzsignale erwarten sollte. Eventuell findet auch in diesem Molekül ein Koordinationswechsel statt, der z.B. von einer Inversion am wasserstoffgebundenen Stickstoff begleitet sein könnte. Röntgenstrukturanalysen wurden an Einkristallen der Verbindungen LAlMe und L(H)InCl_2 durchgeführt und sind in einem gesonderten Kapitel diskutiert.

Zur Bildung der Ga-Ga- und In-In-Bindung

In Analogie zur Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Al}_2$ [1] haben wir versucht, die Metall-Metall-Bindung über eine Art "Wurtz"-Synthese durch Reduktion der Chloride LMCl zu knüpfen. Als Reduktionsmittel hat sich hierbei Naphthalin-natrium [9] bewährt (Gl. 8).



Im Falle des Galliums und Indiums erhält man in hohen Ausbeuten die gewünschten Produkte, die über Umkristallisation als farblose Kristalle erhalten

werden. Sowohl LGa–GaL als auch LIn–InL lassen sich über Elementaranalysen und Massenspektren charakterisieren. Bei der Umsetzung von AlCl_3 mit Naphthalinnatrium entsteht ein Produktgemisch, das wir bisher noch nicht aufarbeiten konnten.

Die ^1H -NMR-Spektren von LGa–GaL und LIn–InL bestehen bei Raumtemperatur aus zwei Signalen für die tert-Butylgruppen und einem Signal für die Methylsilylgruppen. Die geringe Anzahl von Signalen spricht wiederum für eine intramolekulare Fluktuation, ähnlich wie wir dies weiter vorne beschrieben haben. Bei Abkühlung der Proben im Spektrometer bis 230 K findet man bei LGa–GaL eine Zunahme an Resonanzsignalen, während bei LIn–InL nur eine Verbreiterung der Linien zu beobachten ist. Diesen Effekt deuten wir mit einer Einschränkung der Rotationsfreiheit um die M–M-Bindung (siehe auch Fehlordnung in der Kristallstruktur von LIn–InL). Beim Galliumderivat sollte die Ga–Ga-Bindung relativ kurz (etwa 2.50 Å) und daher dieses Phänomen eher zu beobachten sein als bei LIn–InL, das einen In–In-Abstand von 2.767(1) Å besitzt (siehe weiter unten). Nur von LIn–InL konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

Ein Strukturmodell für LAIME und die Kristall- und Molekülstrukturen von LIn–InL und L(H)InCl_2

In Tabelle 1 sind als Ergebnisse von Röntgenstrukturuntersuchungen die Kristall- und Strukturdaten der Verbindungen LIn–InL und L(H)InCl_2 enthalten. Von

Tabelle 1

Kristall- und Strukturdaten von LIn–InL und L(H)InCl_2

	LIn–InL	L(H)InCl_2
Formel	$\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{In}_2\text{N}_8\text{Si}_4$	$\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{InN}_4\text{Si}_2$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$
Gitterkonstanten: a (Å)	14.302(9)	33.76(2)
b (Å)	10.808(6)	10.397(5)
c (Å)	16.41(1)	16.755(8)
β (°)	91.48(8)	109.23(3)
V (Å ³)	2536	5553
Zahl der Formeleinheiten: Z	2	8
D_x (g/cm ³)	1.270	1.334
μ (Mo– K_α) (cm ⁻¹)	9.92	10.92
Kristallabmessungen (mm)	0.3·0.4·0.2	0.2·0.3·0.4
ω/θ -Scan	$3^\circ < 2\theta < 45^\circ$	$3^\circ < 2\theta < 45^\circ$
gemessene Reflexe	3135	3378
Reflexe mit $F_o < 3\sigma$ (bzw. 2σ)	449	450
Parameter	260	282
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.050	0.040
Gewichtsschema: $w = k_1 / (\sigma_F^2 + k_2 F^2)$		
k_1	0.371	0.820
k_2	0.001	0.00224

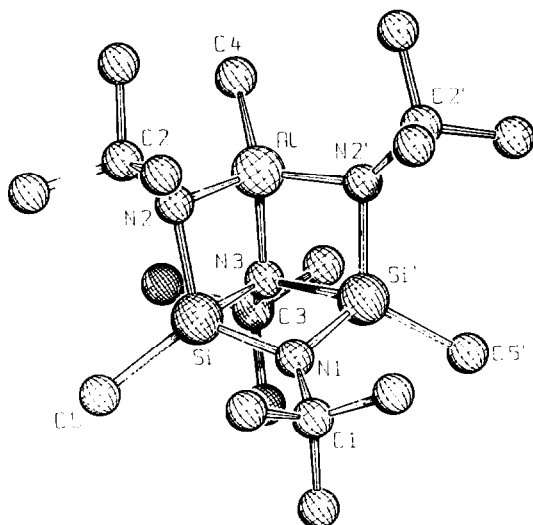


Fig. 1. Ein Modell für LAlMe nach vorläufiger Röntgenstrukturanalyse (siehe auch Text). Die endständigen Kohlenstoffatome sind unbeschriftet.

der Verbindung LAlMe konnten keine idealen Einkristalle erhalten werden; zur groben Strukturbestimmung haben wir den Kristall der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ zugeordnet (Gitterkonstanten: a 9.360(7), b 14.98(1), c 9.846(7) Å, β 109.76(6)°, $Z = 2$). Eine weitergehende Analyse zeigte jedoch, daß die Verbindung offenbar auch mit einer doppelt so großen Elementarzelle (Verdoppelung von a) in der Raumgruppe $P2_1/a$ beschreibbar ist, was die Isotypie dieser Aufstellung mit der Struktur von LGaMe nahelegt (vgl. [7]). In diesem Fall hätten wir einen verzwilligten Einkristall vorliegen gehabt. Das erhaltene Datenmaterial erlaubte uns jedoch nicht, zwischen den beiden Kristallstrukturen zu unterscheiden, weswegen wir auf eine Veröffentlichung der Daten und eingehende Diskussion verzichten und von LAlMe nur eine graphische Darstellung des Molekülmodells (Fig. 1) nebst einiger ausgesuchter Abstände und Winkel (Tab. 2) wiedergeben. Dieses vorläufige Modell besitzt einen Zuverlässigkeitsindex $R = 0.072$. Als strukturchemisch relevante Aussage bleibt festzuhalten, daß das dem Molekül LAlMe zugrundeliegende polycyclische N_4Si_2Al -Gerüst im wesentlichen dem N_4Si_2Ga -Gerüst von LGaMe [7] gleicht: Wie das Galliumatom in LGaMe ist auch das Aluminiumatom in LAlMe verzerrt tetraedrisch von 3 Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom koordiniert.

Auch bei der Strukturbestimmung von LIn-InL treten einige Schwierigkeiten auf, die durch das gleichzeitige Vorliegen unterschiedlicher Rotationskonformere im selben Kristall oder durch Lagefehlordnung des Moleküls hervorgerufen werden. Bei der Verfeinerung der Struktur muß man daher mit Splitatomlagen arbeiten. Die beiden polycyclischen Teile von LIn-InL besitzen ein N_4Si_2In -Gerüst, das als ein Kubus beschrieben werden kann, an dem eine Ecke fehlt. Die "fehlende Ecke" führt bei der Packung der Moleküle zu einem "Loch", das sich energetisch ungünstig auswirken sollte und offenbar nur durch eine Lagestatistik kompensiert wird (vgl. auch [10]). Die Fehlordnung ist dadurch charakterisiert, daß der $In(N^iBu)_4(SiMe)_2$ -Teil entlang der Raumdiagonalen des "Beinahewürfels" $In \cdots N(1)$ (In' , In und $N(1)$ liegen fast auf einer Geraden, $In'-In \cdots N(1) = 177.3^\circ$) um ungefähr

Tabelle 2

Einige ausgewählte Bindungslängen (Å) und -Winkel (°) des vorläufigen Strukturmodells von LAIME [15]

Si-N(1)	1.760(5)	C(4)-Al-N(2)	116.9(2)
Si-N(2)	1.814(5)	C(4)-Al-N(3)	120.7(4)
Si-N(3)	1.892(5)	N(2)-Al-N(3)	89.4(2)
Al-N(2)	1.732(5)	N(2)-Al-N(2')	117.3(2)
Al-N(3)	1.805(6)		
		C(1)-N(1)-Si	132.0(2)
		Si-N(1)-Si'	96.0(2)
		C(2)-N(2)-Al	133.5(5)
		C(2)-N(2)-Si	130.4(5)
		Al-N(2)-Si	93.6(2)
		C(3)-N(3)-Si	125.0(3)
		C(3)-N(3)-Al	129.2(5)
		Si-N(3)-Si'	87.5(2)
		Si-N(3)-Al	88.8(2)

$\pm 120^\circ$ gedreht ist. Dies kann durch 2 Rotationskonformere verursacht sein, deren Punktsymmetrie nahezu $C_2(2)$ ist, oder durch eine doppelte Fehlordnung eines starren Moleküls. Der Anteil dieser Statistik an der Gesamtstruktur beträgt etwa 35% entspr. $2 \times 17\%$, wobei jedoch für die meisten Atome durch Superposition abweichende Besetzungszahlen resultieren (s. Tab. 3). Die tert-Butylgruppen an den Stickstoffatomen N(2) (C(2)-C(23)), N(3) (C(3)-C(33)) und N(4) (C(4)-C(43)) sind weitgehend lagekonstant; nur die tert-Butylgruppe des Atoms N(1) muß in drei Gruppen unterteilt werden, wobei die tertiären Kohlenstoffatome C(1), C(01) und C(04) sind (die endständigen Methylkohlenstoffatome überlagern sich teilweise, wie aus Tab. 3 zu ersehen ist). In Fig. 2 ist dasjenige Molekül wiedergegeben, das mit ca. 65% den Hauptteil der Struktur ausmacht und auf das wir unsere Diskussion beziehen.

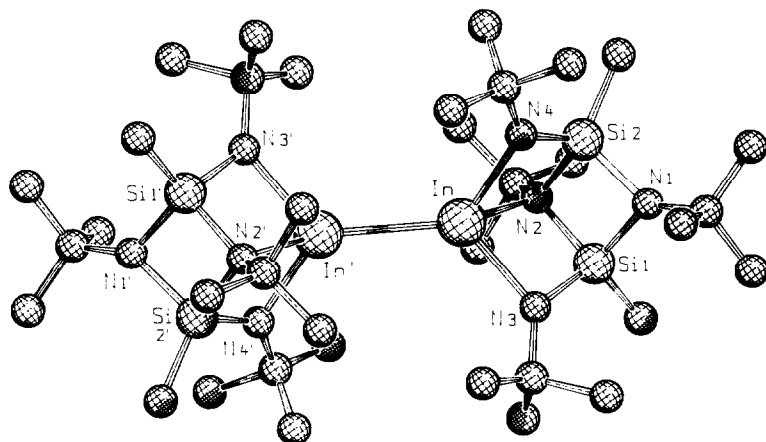


Fig. 2. Zeichnerische Darstellung des Moleküls LIn-InL, das mit 65% den Hauptteil der Kristallstruktur ausmacht. Die unbeschrifteten Atome sind allesamt Kohlenstoffatome.

Tabelle 3

Ortskoordinaten und der isotope B -Wert (\AA^2) (berechnet aus U_{ij} nach Hamilton [16] für die Atome der asymmetrischen Einheit von LIn-InL und L(H)InCl_2 ^a. Bei LIn-InL sind in der letzten Spalte zusätzlich die Besetzungszahlen angegeben, soweit sie nicht 1.0 sind

Atom	x	y	z	B	Besetzung
LIn-InL					
In	0.07689(3)	0.07721(5)	-0.00465(3)	3.32(3)	
Si(1)	0.2625(2)	0.1511(3)	0.0542(2)	3.8(1)	0.8223
C(7)	0.3623(8)	0.126(1)	0.1271(8)	6.5(6)	0.8223
Si(2)	0.2330(2)	0.1669(3)	-0.0955(2)	4.8(1)	0.8223
C(8)	0.303(1)	0.160(2)	-0.1900(8)	8.7(9)	0.8223
Si(3)	0.1546(5)	0.3240(7)	-0.0111(5)	5.6(4)	0.3554
C(9)	0.131(3)	0.491(3)	0.000(3)	10(2)	0.3554
N(5)	0.089(2)	0.248(3)	-0.078(2)	8(2)	0.3554
N(6)	0.139(2)	0.222(3)	0.068(2)	7(2)	0.3554
N(1)	0.2820(5)	0.2649(8)	-0.0209(5)	6.0(4)	
C(1)	0.311(2)	0.386(2)	-0.016(2)	9.6(6)	0.6446
C(11)	0.340(1)	0.447(1)	-0.093(1)	15.7(7)	
C(12)	0.375(2)	0.421(2)	0.055(2)	13.3(6)	0.8223
C(13)	0.218(2)	0.461(3)	-0.009(2)	15.0(9)	0.6446
C(01)	0.3503(9)	0.309(1)	-0.0781(8)	3.4(4)	0.1777
C(02)	0.4488(7)	0.287(3)	-0.045(2)	10(1)	0.3554
C(03)	0.339(3)	0.242(3)	-0.159(1)	20(5)	0.1777
C(04)	0.362(3)	0.346(4)	-0.028(3)	7(1)	0.1777
N(2)	0.2332(5)	0.0380(7)	-0.0212(5)	5.4(4)	
C(2)	0.2737(6)	-0.0848(8)	-0.0337(6)	5.3(5)	
C(21)	0.3737(8)	-0.081(1)	-0.056(1)	9.5(9)	
C(22)	0.2183(9)	-0.152(1)	-0.1012(9)	9.8(8)	
C(23)	0.260(1)	-0.161(1)	0.0453(8)	9.4(9)	
N(3)	0.1542(7)	0.156(1)	0.0995(7)	3.8(6)	0.6446
C(3)	0.1187(8)	0.215(2)	0.1702(8)	9.0(8)	
C(31)	0.173(1)	0.322(2)	0.202(1)	15(1)	
C(32)	0.021(1)	0.252(3)	0.159(1)	19(2)	
C(33)	0.133(4)	0.113(2)	0.227(2)	29(3)	
N(4)	0.1161(7)	0.178(1)	-0.1089(7)	4.0(6)	0.6446
C(4)	0.049(1)	0.247(2)	-0.1665(9)	11(1)	
C(41)	-0.0476(9)	0.242(2)	-0.150(1)	15(1)	
C(42)	0.085(1)	0.368(2)	-0.201(1)	12(1)	
C(43)	0.064(2)	0.161(2)	-0.243(1)	17(2)	
L(H)InCl₂					
In	0.37134(1)	0.36390(4)	0.31821(2)	4.59(3)	
Cl(1)	0.30945(5)	0.3634(2)	0.1971(1)	6.6(1)	
Cl(2)	0.41560(6)	0.5337(2)	0.3071(1)	9.4(2)	
Si(1)	0.39627(4)	0.1379(1)	0.43122(9)	3.58(8)	
Si(2)	0.36067(4)	0.3055(1)	0.49294(8)	3.46(7)	
N(1)	0.3454(1)	0.1712(4)	0.4318(3)	3.7(2)	
N(2)	0.4005(1)	0.1825(5)	0.3374(3)	4.7(3)	
N(3)	0.4112(1)	0.2690(4)	0.5005(3)	4.0(2)	
N(4)	0.3409(2)	0.4299(6)	0.4150(4)	6.2(1)	
C(1)	0.3065(2)	0.0940(6)	0.4040(4)	4.7(3)	
C(11)	0.3044(2)	0.0164(7)	0.3244(5)	6.6(5)	
C(12)	0.2683(2)	0.1797(7)	0.3813(5)	6.4(4)	
C(13)	0.3057(3)	0.0010(8)	0.4749(5)	8.0(6)	
C(2)	0.4164(2)	0.1231(7)	0.2732(4)	6.6(5)	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	B	Besetzung
C(21)	0.4566(4)	0.058(2)	0.3117(7)	16(1)	
C(22)	0.4202(5)	0.218(1)	0.2101(7)	13(1)	
C(23)	0.3853(5)	0.025(2)	0.223(1)	18(2)	
C(3)	0.4533(2)	0.3113(6)	0.5574(3)	5.1(3)	
C(31)	0.4537(2)	0.4518(8)	0.5776(6)	8.7(6)	
C(32)	0.4853(2)	0.290(1)	0.5123(5)	9.1(6)	
C(33)	0.4653(3)	0.233(1)	0.6373(5)	9.4(6)	
C(4)	0.3253(2)	0.5614(5)	0.4213(4)	5.7(4)	
C(41)	0.3183(3)	0.6358(7)	0.3397(6)	9.2(7)	
C(42)	0.3555(5)	0.6344(8)	0.4931(8)	15(1)	
C(43)	0.2868(4)	0.547(1)	0.440(1)	18(2)	
C(5)	0.4181(2)	-0.0207(6)	0.4733(4)	6.2(4)	
C(6)	0.3462(2)	0.3238(7)	0.5901(4)	5.8(4)	

^a Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter der Hinterlegungsnummer CSD-55152 angefordert werden.

Die Strukturanalyse von $L(H)InCl_2$ bereitete keinerlei Schwierigkeiten, jedoch konnte die Lage des Wasserstoffatoms am Stickstoffatom N(4) nicht ermittelt werden. In Fig. 3 ist dieses Wasserstoffatom deshalb auch nicht eingezeichnet.

Das in Fig. 2 wiedergegebene Molekül $LIn-InL$ besitzt ein kristallographisches Inversionszentrum und weicht nur wenig von einer C_{2h} ($2/m$)-Symmetrie ab (die Pseudospiegelebene verläuft u.a. durch N(1), N(2), In, In', N(2') und N(1')). Die beiden Indiumatome sind durch eine σ -Bindung (2.768(1) Å) miteinander verbunden und besitzen zusätzlich zwei kürzere Bindungen zu den Atomen N(3) und N(4)

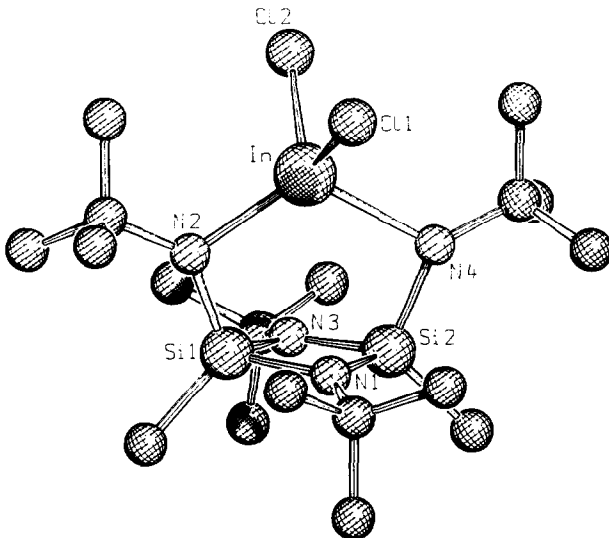


Fig. 3. Zeichnerische Wiedergabe des Moleküls $L(H)InCl_2$. Die unbeschrifteten Kugeln geben die Lagen der Kohlenstoffatome wieder. Das am Stickstoffatom N(4) befindliche Wasserstoffatom wurde in der Strukturanalyse nicht gefunden und ist daher auch in der Abbildung nicht enthalten.

Tabelle 4

Einige ausgewählte Bindungslängen (Å) und -Winkel (°) von LiIn-InL

$\text{Si}(1) \cdots \text{In}$	2.912(2)	$\text{Si}(2) \cdots \text{In}$	2.884(3)
$\text{N}(2)-\text{In}$	2.298(7)	$\text{N}(3)-\text{In}$	2.18(1)
$\text{N}(4)-\text{In}$	2.12(1)	$\text{In}-\text{In}$	2.768(1)
$\text{C}(7)-\text{Si}(1)$	1.86(1)	$\text{N}(1)-\text{Si}(1)$	1.769(8)
$\text{N}(2)-\text{Si}(1)$	1.780(8)	$\text{N}(3)-\text{Si}(1)$	1.74(1)
$\text{C}(8)-\text{Si}(2)$	1.87(1)	$\text{N}(1)-\text{Si}(2)$	1.751(8)
$\text{N}(2)-\text{Si}(2)$	1.852(9)	$\text{C}(1)-\text{N}(1)$	1.38(2)
$\text{C}(11)-\text{C}(1)$	1.49(3)	$\text{C}(12)-\text{C}(1)$	1.51(3)
$\text{C}(13)-\text{C}(1)$	1.57(1)	$\text{C}(2)-\text{N}(2)$	1.47(1)
$\text{C}(21)-\text{C}(2)$	1.49(1)	$\text{C}(22)-\text{C}(2)$	1.53(2)
$\text{C}(23)-\text{C}(2)$	1.55(2)	$\text{C}(3)-\text{N}(3)$	1.43(1)
$\text{C}(31)-\text{C}(3)$	1.48(2)	$\text{C}(32)-\text{C}(3)$	1.46(2)
$\text{C}(33)-\text{C}(3)$	1.45(3)	$\text{C}(4)-\text{N}(4)$	1.52(2)
$\text{C}(41)-\text{C}(4)$	1.41(2)	$\text{C}(42)-\text{C}(4)$	1.53(2)
$\text{C}(43)-\text{C}(4)$	1.58(3)		
$\text{In}-\text{In} \cdots \text{N}(1)$	177.3(1)	$\text{In}'-\text{In}-\text{N}(2)$	132.2(1)
$\text{In}'-\text{In}-\text{N}(3)$	125.3(1)	$\text{In}'-\text{In}-\text{N}(4)$	125.7(1)
$\text{N}(3)-\text{In}-\text{N}(2)$	71.9(3)	$\text{N}(4)-\text{In}-\text{N}(2)$	73.8(4)
$\text{N}(4)-\text{In}-\text{N}(3)$	106.9(5)	$\text{N}(1)-\text{Si}(1)-\text{C}(7)$	114.8(5)
$\text{N}(2)-\text{Si}(1)-\text{C}(7)$	120.5(5)	$\text{N}(2)-\text{Si}(1)-\text{N}(1)$	91.9(4)
$\text{N}(3)-\text{Si}(1)-\text{C}(7)$	114.1(6)	$\text{N}(3)-\text{Si}(1)-\text{N}(1)$	115.8(5)
$\text{N}(3)-\text{Si}(1)-\text{N}(2)$	97.0(4)	$\text{N}(1)-\text{Si}(2)-\text{C}(8)$	113.2(6)
$\text{N}(2)-\text{Si}(2)-\text{C}(8)$	121.6(6)	$\text{N}(2)-\text{Si}(2)-\text{N}(1)$	90.1(4)
$\text{N}(4)-\text{Si}(2)-\text{C}(8)$	116.3(6)	$\text{N}(4)-\text{Si}(2)-\text{N}(1)$	115.2(6)
$\text{N}(4)-\text{Si}(2)-\text{N}(2)$	97.2(4)	$\text{Si}(2)-\text{N}(1)-\text{Si}(1)$	89.9(3)
$\text{C}(1)-\text{N}(1)-\text{Si}(1)$	133(1)	$\text{C}(1)-\text{N}(1)-\text{Si}(2)$	137(1)
$\text{C}(11)-\text{C}(1)-\text{N}(1)$	117(2)	$\text{C}(12)-\text{C}(1)-\text{N}(1)$	117(2)
$\text{C}(12)-\text{C}(1)-\text{C}(11)$	112(2)	$\text{C}(13)-\text{C}(1)-\text{N}(1)$	104(2)
$\text{C}(13)-\text{C}(1)-\text{C}(11)$	95(2)	$\text{C}(13)-\text{C}(1)-\text{C}(12)$	108(2)
$\text{Si}(1)-\text{N}(2)-\text{In}$	90.2(3)	$\text{Si}(2)-\text{N}(2)-\text{In}$	87.3(3)
$\text{Si}(2)-\text{N}(2)-\text{Si}(1)$	86.4(3)	$\text{C}(2)-\text{N}(2)-\text{In}$	125.0(5)
$\text{C}(2)-\text{N}(2)-\text{Si}(1)$	129.2(6)	$\text{C}(2)-\text{N}(2)-\text{Si}(2)$	125.7(6)
$\text{C}(21)-\text{C}(2)-\text{N}(2)$	113.4(8)	$\text{C}(22)-\text{C}(2)-\text{N}(2)$	109.3(8)
$\text{C}(22)-\text{C}(2)-\text{C}(21)$	109(1)	$\text{C}(23)-\text{C}(2)-\text{N}(2)$	107.7(8)
$\text{C}(23)-\text{C}(2)-\text{C}(21)$	112(1)	$\text{C}(23)-\text{C}(2)-\text{C}(22)$	106(1)
$\text{Si}(1)-\text{N}(3)-\text{In}$	95.3(5)	$\text{C}(3)-\text{N}(3)-\text{In}$	128.7(7)
$\text{C}(3)-\text{N}(3)-\text{Si}(1)$	134.7(8)	$\text{C}(31)-\text{C}(3)-\text{N}(3)$	116(1)
$\text{C}(32)-\text{C}(3)-\text{N}(3)$	113(1)	$\text{C}(32)-\text{C}(3)-\text{C}(31)$	108(2)
$\text{C}(33)-\text{C}(3)-\text{N}(3)$	98(2)	$\text{C}(33)-\text{C}(3)-\text{C}(31)$	108(2)
$\text{C}(33)-\text{C}(3)-\text{C}(32)$	114(2)	$\text{Si}(2)-\text{N}(4)-\text{In}$	98.0(5)
$\text{C}(4)-\text{N}(4)-\text{In}$	125.1(8)	$\text{C}(4)-\text{N}(4)-\text{Si}(2)$	136.5(8)
$\text{C}(41)-\text{C}(4)-\text{N}(4)$	118(1)	$\text{C}(42)-\text{C}(4)-\text{N}(4)$	116(1)
$\text{C}(42)-\text{C}(4)-\text{C}(41)$	116(2)	$\text{C}(43)-\text{C}(4)-\text{N}(4)$	96(1)
$\text{C}(43)-\text{C}(4)-\text{C}(41)$	106(2)	$\text{C}(43)-\text{C}(4)-\text{C}(42)$	99(2)

und eine längere zum Atom $\text{N}(2)$ (Tab. 4). Im Vergleich zum Diindan $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{In}-\text{In}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [3] ist der $\text{In}-\text{In}$ -Abstand um 0.06 \AA kürzer, obwohl die Indiumatome höher koordiniert sind (KZ = 4 gegenüber 3). Die Winkelsumme um das Indium mit den Atomen In' , $\text{N}(3)$ und $\text{N}(4)$ beträgt 357.9° , was unter Vernachlässigung von $\text{N}(2)$ eine nahezu planare, verzerrt trigonale Koordination des Metallatoms bedingt. Wie im Bis(trimethylsilyl)methylderivat des

Diindans sind daher auch in LIn-InL die "direkten" Liganden am Indium weitgehend koplanar angeordnet. Im Unterschied zum Organylderivat existiert jedoch noch eine zusätzliche Donorbindung, ausgehend vom Stickstoffatom $\text{N}(2)$. Der Bindungslängenunterschied im Vergleich zu $\text{In-N}(3)$ bzw. $\text{In-N}(4)$ beträgt $+0.15 \text{ \AA}$ und befindet sich im erwarteten Bereich ($\text{LGe} = \text{N}^t\text{Bu}$: $\Delta = +0.156 \text{ \AA}$ [6]; $\text{LGe} = \text{S}$: $\Delta = +0.166 \text{ \AA}$ [5]). Die Koordinationszahl am Indiumatom ist demnach am besten mit $\text{KZ} = 3 + 1$ beschreibbar.

Vom Standpunkt der Theorie der chemischen Bindung aus ist das Indiumatom in LIn-InL elektronisch abgesättigt und besitzt die Edelgaskonfiguration des Xenons. Der im Vergleich zum "Organylindan" kürzere In-In -Abstand ist mit den elektronegativeren Liganden zu erklären, wie überhaupt auffällt, daß dieser Abstand mit dem im $\text{In}_2\text{Br}_3\text{I} \cdot 2\text{tmeda}$ ($2.775(2) \text{ \AA}$) [11] nahezu identisch ist. Die koplanare Anordnung der In , $\text{N}(3)$, $\text{N}(4)$ -Ebene mit der inversionssymmetrischen könnte ihre Ursache auch in der Ausrichtung der tert-Butylgruppen haben, die bei Betrachtung des Moleküls längs der $\text{In-In}'$ -Achse auf Lücke stehen. Eine eingehende Diskussion der übrigen Bindungslängen im Molekül erscheint wegen der beobachteten Statistik wenig sinnvoll.

Tabelle 5

Einige ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -Winkel ($^\circ$) von L(H)InCl_2

$\text{Cl}(2)\text{-In}$	2.360(2)	$\text{Cl}(1)\text{-In}$	2.380(2)
$\text{N}(4)\text{-In}$	2.289(6)	$\text{N}(2)\text{-In}$	2.105(5)
$\text{N}(1)\text{-Si}(1)$	1.755(4)	$\text{Si}(2) \cdots \text{Si}(1)$	2.524(2)
$\text{N}(3)\text{-Si}(1)$	1.754(4)	$\text{N}(2)\text{-Si}(1)$	1.685(5)
$\text{N}(1)\text{-Si}(2)$	1.708(4)	$\text{C}(5)\text{-Si}(1)$	1.849(6)
$\text{N}(4)\text{-Si}(2)$	1.801(6)	$\text{N}(3)\text{-Si}(2)$	1.709(4)
$\text{C}(1)\text{-N}(1)$	1.477(6)	$\text{C}(6)\text{-Si}(2)$	1.853(6)
$\text{C}(12)\text{-C}(1)$	1.509(8)	$\text{C}(11)\text{-C}(1)$	1.537(8)
$\text{C}(2)\text{-N}(2)$	1.482(8)	$\text{C}(13)\text{-C}(1)$	1.536(9)
$\text{C}(4)\text{-N}(4)$	1.482(8)	$\text{C}(3)\text{-N}(3)$	1.491(6)
$\text{C}(22)\text{-C}(2)$	1.48(1)	$\text{C}(21)\text{-C}(2)$	1.46(1)
$\text{C}(31)\text{-C}(3)$	1.50(1)	$\text{C}(23)\text{-C}(2)$	1.50(1)
$\text{C}(33)\text{-C}(3)$	1.502(9)	$\text{C}(32)\text{-C}(3)$	1.524(9)
$\text{C}(42)\text{-C}(4)$	1.50(1)	$\text{C}(41)\text{-C}(4)$	1.52(1)
		$\text{C}(43)\text{-C}(4)$	1.44(1)
$\text{Cl}(2)\text{-In-Cl}(1)$	109.6(1)	$\text{N}(2)\text{-In-Cl}(2)$	114.1(1)
$\text{N}(2)\text{-In-Cl}(1)$	111.2(1)	$\text{N}(4)\text{-In-Cl}(1)$	97.4(2)
$\text{N}(4)\text{-In-Cl}(2)$	105.9(2)	$\text{N}(4)\text{-In-N}(2)$	117.2(2)
$\text{N}(3)\text{-Si}(1)\text{-N}(1)$	84.8(2)	$\text{N}(2)\text{-Si}(1)\text{-N}(1)$	109.5(2)
$\text{C}(5)\text{-Si}(1)\text{-N}(1)$	116.2(3)	$\text{N}(3)\text{-Si}(1)\text{-N}(2)$	107.8(2)
$\text{C}(5)\text{-Si}(1)\text{-N}(3)$	116.9(3)	$\text{C}(5)\text{-Si}(1)\text{-N}(2)$	117.0(3)
$\text{N}(4)\text{-Si}(2)\text{-N}(3)$	109.6(3)	$\text{N}(3)\text{-Si}(2)\text{-N}(1)$	87.7(2)
$\text{C}(6)\text{-Si}(2)\text{-N}(1)$	119.6(3)	$\text{N}(4)\text{-Si}(2)\text{-N}(1)$	100.9(3)
$\text{C}(6)\text{-Si}(2)\text{-N}(4)$	114.7(3)	$\text{C}(6)\text{-Si}(2)\text{-N}(3)$	120.2(3)
$\text{C}(1)\text{-N}(1)\text{-Si}(1)$	131.3(3)	$\text{Si}(2)\text{-N}(1)\text{-Si}(1)$	93.6(2)
$\text{Si}(1)\text{-N}(2)\text{-In}$	102.2(2)	$\text{C}(1)\text{-N}(1)\text{-Si}(2)$	134.1(4)
$\text{C}(2)\text{-N}(2)\text{-Si}(1)$	136.0(4)	$\text{C}(2)\text{-N}(2)\text{-In}$	121.7(4)
$\text{C}(3)\text{-N}(3)\text{-Si}(1)$	131.0(4)	$\text{Si}(2)\text{-N}(3)\text{-Si}(1)$	93.6(2)
$\text{Si}(2)\text{-N}(4)\text{-In}$	98.6(3)	$\text{C}(3)\text{-N}(3)\text{-Si}(2)$	134.3(4)
$\text{C}(4)\text{-N}(4)\text{-Si}(2)$	131.9(5)	$\text{C}(4)\text{-N}(4)\text{-In}$	125.4(5)

In Fig. 3 ist das Molekül $L(H)InCl_2$ zeichnerisch wiedergegeben (Ortskoordinaten der Atome s. Tab. 3), während die Abstände und Winkel in Tabelle 5 zusammengestellt sind. Im Unterschied zu $LaIme$ bzw. $LIIn-InL$ ist das Molekül nur bicyclisch: Ein Si_2N_2 -Vierring ist von einer $N-In-N$ -Brücke überspannt. Die Stickstoffatome $N(1)$, $N(2)$ und $N(3)$ sind nahezu trigonal planar koordiniert (Winkelsummen zwischen $358.9-359.9^\circ$). Das Stickstoffatom $N(4)$ unterscheidet sich von den anderen durch längere Bindungsabstände zum Indium- bzw. Siliciumatom; es kommt hier offenbar die durch das Wasserstoffatom bedingte, höhere Koordinationszahl am Stickstoff $N(4)$ zum Ausdruck. Verwunderlich ist allerdings, daß sich das Wasserstoffatom am $N(4)$ nicht sterisch deutlicher bemerkbar macht: Die Winkelsumme um $N(4)$ unter Berücksichtigung der Atome In , $Si(2)$ und $C(4)$ beträgt 357.5° ! Im Vergleich zu $MeInCl_2 \cdot ^1BuNH_2$ ($2.209(5) \text{ \AA}$) [12] ist der Donor-Akzeptor-Abstand $N(4)-In$ deutlich länger, aber noch kürzer als der entsprechende Abstand $N(2)-In$ in $LIIn-InL$ (s. weiter vorne).

Die beiden unterschiedlich gebundenen Stickstoffatome $N(2)$ und $N(4)$ am Indium beeinflussen auch die Koordinationsgeometrie des Metalls. Die $Cl(1), In, Cl(2)$ -Ebene ist nicht symmetrisch und orthogonal zum Si_2N_2 -Vierring ausgerichtet, sondern ist in Richtung des $N(4)$ -Stickstoffatoms geneigt (vgl. auch $N-In-Cl$ -Winkel von Tab. 5). Auffallend ist, daß diese Verzerrung ähnlich der bei $MeInCl_2 \cdot ^1BuNH_2$ gefundenen ist [12]: so beträgt z.B. die Winkelsumme der Atome $N(2), Cl(1), Cl(2)$ am Indium 334.9° , was sehr nahe an der entsprechenden Winkelsumme der Atome $C, Cl(1), Cl(2)$ im tert-Butylaminaddukt (336.2°) ist. Die Donor-Akzeptor-Bindung $N(4)-In$ wirkt sich demnach auf die Ausrichtung der übrigen Liganden am Indium aus.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Untersuchungen erfolgten unter getrocknetem und gereinigtem Stickstoff als Schutzgas und teilweise in Stock'schen Hochvakuumapparaturen. Zur Messung der 1H -NMR- (angegeben sind δ -Werte) und Massenspektren wurden die Geräte WP 80 (80 MHz) der Firma Bruker und Finnigan MAT-311 benutzt. Die Röntgeneinkristalldaten erhielten wir mit Filmtechniken; die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer AED 2 der Firma Siemens. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-VAX II der Firma digital durchgeführt unter Verwendung der Programme SHELX-76 [13] und SCHAKAL [14]. C,H,N-Analysen führte die Firma Beller, Göttingen, durch.

2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-1,3,5-trimethyl-2,4,6-triaza-7-azonia-1,5-disila-3 λ^4 -aluminatri-cyclo[3.1.1.0 3,7]heptan (LaIme)

9.5 ml einer 2 molaren Lösung von Aluminiumtrimethyl in Hexan wird bei RT tropfenweise zu 7.11 g (19.1 mmol) *cis*-1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(tert-butylamino)-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadisiletidin (LH_2) [4] gegeben. Nach Abkondensieren des Hexans erhitzt man den öligen Rückstand 20 h auf $100^\circ C$. Bei $80^\circ C/10^{-3}$ Torr sublimieren 5.99 g (76%) farbloses $LaIme$, das aus Toluol umkristallisiert werden kann. Analyse von $LaIme$: Gef.: Al, 6.47. $C_{19}H_{45}AlN_4Si_2$ (412.74) ber.: Al, 6.54%. 1H -NMR (Benzol, $28^\circ C$): $-0.09(s, 3H, Al-CH_3)$, $0.62(s, 6H, Si-CH_3)$, $1.19(s, 9H, C-CH_3)$, $1.31(s, 9H, C-CH_3)$, $1.36(s, 18H, C-CH_3)$ ppm. Röntgendaten: s. allgemeiner Teil.

2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-1,5-dimethyl-3-chloro-2,4,6-triaza-7-azonia-1,5-disila-3 λ^4 -aluminatricyclo[3.1.1.0^{3,7}]heptan (LaIcI)

(a) Eine Lösung von 1.67 g (4.35 mmol) 1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-2,8-dimethyl-1,3,5,7-tetraazonia-2,8-disila-4 λ^3 ,6 λ^3 -dilithiapentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]octan (LLi₂) [4] in 10 ml Hexan tropft man bei -78°C auf eine Suspension von 564 mg Aluminiumtrichlorid (4.35 mmol) in 15 ml Hexan. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur über mehrere Stunden wird vom ausgefallenen Lithiumchlorid filtriert und Hexan abkondensiert. Beim Einengen der Lösung fallen farblose, nadelförmige Kristalle an, die durch Sublimation bei $120^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr gereinigt werden können. Ausbeute: 1.47 g (78%) an LaIcI.

(b) 215 mg (0.52 mmol) LaIme (s. weiter vorne) werden in 5 ml Benzol gelöst und auf eine Suspension von 35 mg Zink(II)-chlorid (0.26 mmol) in 2 ml Benzol getropft. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß hat sich LaIme quantitativ zu LaIcI umgesetzt (¹H-NMR). Flüchtliges Benzol und Zinkdimethyl werden im Vakuum entfernt und der Rückstand bei $120^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Ausbeute an LaIcI: 187 mg (83%). Analyse von LaIcI: Gef.: Al, 6.30; Cl, 8.3. C₁₈H₄₂AlClN₄Si₂ (433.17) ber.: Al, 6.23; Cl, 8.18%. ¹H-NMR (Benzol): 0.58(s, 6H, Si-CH₃), 1.23 (s, 9H, C-CH₃), 1.25(s, 9H, C-CH₃), 1.40(s, 18H, C-CH₃) ppm.

2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-1,5-dimethyl-3-chloro-2,4,6-triaza-7-azonia-1,5-disila-3 λ^4 -galliatricyclo[3.1.1.0^{3,7}]heptan (LGaCl)

Zu einer Lösung von 4.96 g (6.36 mmol) von 1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-2,8-dimethyl-1,3,5,7-tetraazonia-2,8-disila-4 λ^3 ,6 λ^3 -dithallapentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]octan (LTI₂) [4] in 20 ml Benzol tropft man eine Lösung von 1.12 g (6.26 mmol) Galliumtrichlorid in 5 ml Benzol/2 ml Diethylether und kocht anschließend das Reaktionsgemisch 72 h unter Rückfluß. Das ausgefallene Thalliumchlorid wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei $75^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Die Ausbeute an kristallinem, farblosem LGaCl, das bei 217°C schmilzt, beträgt 2.39 g (79%). Analyse von LGaCl: Gef.: C, 45.47; H, 8.99; Cl, 7.47; Ga, 14.49; N, 11.80. C₁₈H₄₂ClGa₃N₄Si₂ (475.91) ber.: C, 45.43; H, 8.90; Cl, 7.45; Ga, 14.65; N, 11.77%. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 480 g/mol. Massenspektrum: Peak höchster Masse $m/z = 463$ (C₁₈H₄₂³⁷Cl⁷¹Ga₃N₄²⁸Si₂, M - CH₃). ¹H-NMR (Benzol): 0.56 (s, 6H, Si-CH₃), 1.26 (s, 18H, C-CH₃), 1.39 (s, 18H, C-CH₃) ppm.

2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-1,5-dimethyl-3-chloro-2,4,6-triaza-7-azonia-1,5-disila-3 λ^4 -indatricyclo[3.1.1.0^{3,7}]heptan (LIInCl)

Eine Lösung von 2.21 g (5.74 mmol) der Dilithiumverbindung LLi₂ [4] in 10 ml Benzol wird zu einer Suspension von 1.27 g (5.74 mmol) Indium(III)chlorid in 10 ml Diethylether getropft und anschließend 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkondensieren des Ethers wird vom ausgefallenen Lithiumchlorid abfiltriert, das restliche Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch Sublimation bei $80^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr gereinigt. Man erhält 2.69 g (90%) kristallines, hellgelbes LIInCl, das sich bei 153°C zersetzt. Analyse von LIInCl: Gef.: C, 41.45; H, 8.13; Cl, 6.88; In, 21.82; N, 10.78. C₁₈H₄₂ClInN₄Si₂ (521.01) ber.: C, 41.50; H, 8.13; Cl, 6.80; In, 22.04; N, 10.75%. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 525 g/mol. Massenspektrum: Peak höchster Masse: 507. (C₁₈H₄₂³⁷Cl¹¹⁵InN₄²⁸Si₂, M - CH₃). ¹H-NMR (Benzol): 0.53 (s, 6H, Si-CH₃), 1.27 (s, 18H, C-CH₃), 1.33 (s, 18H, C-CH₃) ppm.

2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-1,5-dimethyl-3,3-dichloro-2,4,6-triaza-7-azonia-1,5-disila-3λ⁴-indabicyclo[3.1.1]heptan (L(H)InCl₂)

1.86 g (5.0 mmol) *cis*-1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(tert-butylamino)-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadisiletidin [4] in 5 ml Hexan werden mit 5.0 mmol Butyllithium (Hexanlösung) umgesetzt und die Lösung 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird diese Lösung auf eine Suspension von 1.1 g Indium(III)chlorid in 3 ml Hexan gegeben und abermals 2 h gekocht. Vom ausgefallenen Lithiumchlorid wird abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Bei 50 °C kristallisiert L(H)InCl₂, das zur Reinigung nochmals umkristallisiert wird. Die Ausbeute an farblosem, kristallinem L(H)InCl₂ beträgt 1.67 g (60%). Analyse von L(H)InCl₂: Gef.: C, 38.95; H, 7.74; In, 20.7. C₁₈H₄₃Cl₂InN₄Si₂ (557.47) ber.: C, 38.78; H, 7.77; In, 20.60%. ¹H-NMR (Benzol): 0.31 (s, 3H, Si-CH₃), 0.52 (s, 3H, Si-CH₃), 1.22 (s, 18H, C-CH₃), 1.30 (s, 9H, C-CH₃), 1.51 (s, 9H, C-CH₃) ppm. Kristalldaten siehe allgemeiner Teil!

Darstellung des Digallans LGa-GaL

Eine Lösung von 2.0 g (4.2 mmol) LGa-Cl in 10 ml THF wird bei -78 °C im Laufe von 5 h mit 10 ml einer THF-Lösung von 4.2 mmol Naphthalin-Natrium [9] versetzt. Nach 5 h Rühren wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Im Vakuum werden über ca. 4 h bei 10⁻³ Torr und 40 °C Lösungsmittel und Naphthalin entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mit 2 ml Benzol gewaschen und aus THF umkristallisiert, was 1.39 g (75%) an farblosen, sechseckig gewachsenen Kristallen von LGa-GaL liefert, die bei 315 °C unter Zersetzung schmelzen. LGa-GaL ist in Benzol und Toluol mäßig löslich. Analyse von LGa-GaL: Gef.: C, 50.35; H, 9.68; Ga, 15.25; N, 12.68. C₃₆H₈₄Ga₂N₈Si₄ (880.91) ber.: C, 49.09; H, 9.61; Ga, 15.83; N, 12.72%. Massenspektrum (70 eV): Peak höchster Masse: *m/z* = 882 (C₃₆H₈₄⁷¹Ga₂N₈²⁸Si₄, *M*). ¹H-NMR (Toluol): 240 K: 0.67, 0.71, 0.72 (3s, insges. 12H, Si-CH₃), 1.38, 1.40 (2s, insges. 36H, C-CH₃), 1.60, 1.62, 1.67 (3s, insges. 36H, C-CH₃) ppm. 300 K: 0.69 (s, 12H, Si-CH₃), 1.37 (s, 36H, C-CH₃), 1.57 (s, 36H, C-CH₃) ppm.

Darstellung des Diindans LIn-InL

Zu einer Lösung von 0.66 g (1.26 mmol) LInCl in 5 ml THF tropft man innerhalb von 2 h bei -78 °C eine Lösung von 1.26 mmol Naphthalin-Natrium [9] in 10 ml THF. Es wird wie bei der Darstellung von LGa-GaL aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus THF erhält man 0.48 g (78%) hellgelbe, nadelförmige Kristalle von LIn-InL, die sich bei 302 °C zersetzen. Analyse von LIn-InL: Gef.: C, 44.96; H, 8.77; In, 23.55; N, 11.42. C₃₆H₈₄In₂N₈Si₄ (971.11) ber.: C, 44.53; H, 8.72; In, 23.65; N, 11.54%. Massenspektrum (70 eV): Peak höchster Masse: *m/z* = 970 (C₃₆H₈₄¹¹⁵In₂N₈²⁸Si₄, *M*). ¹H-NMR (Benzol): 0.68 (s, 12H, Si-CH₃), 1.38 (s, 36H-C-CH₃), 1.50 (s, 36H, C-CH₃) ppm. Kristalldaten siehe allgemeiner Teil.

Dank

Dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung, Frau Maria Kross für Assistenz bei einer der Strukturrechnungen.

Literatur

- 1 W. Uhl, Z. Naturforsch. B, 43 (1988) 1113.
- 2 W. Uhl, M. Layh und T. Hildenbrand, J. Organomet. Chem., 364 (1989) 289.

- 3 W. Uhl, M. Layh und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 139.
- 4 M. Veith, F. Goffing und V. Huch, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 943.
- 5 M. Veith, S. Becker und V. Huch, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1237.
- 6 M. Veith, S. Becker und V. Huch, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 216.
- 7 M. Veith, F. Goffing und V. Huch, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 846.
- 8 M. Veith, *Nova Acta Leopold.* 464, Band 59 (1985) 179.
- 9 L. Horner und H. Güsten, *Liebigs Ann. Chem.*, 652 (1962) 99.
- 10 A.J. Kitajgorodskij, *Chemical Organic Crystallography*, Consultants Bureau, New York, 1959.
- 11 M.A. Khan, C. Peppe und D.G. Tuck, *Can. J. Chem.*, 62 (1984) 601.
- 12 M. Veith und O. Recktenwald, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 19.
- 13 G.M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Version 1976/1986.
- 14 E. Keller, *SCHAKAL*, Zeichenprogramm, Univ. Freiburg, 1988.
- 15 S. Becker, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1989.
- 16 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.