

Eine vielseitige Metathesereaktion zur Knüpfung labiler Bindungen zwischen Gruppe-13- und Gruppe-15-Elementen**

Florian Thomas, Stephan Schulz,*
Heidi Mansikkamäki und Martin Nieger

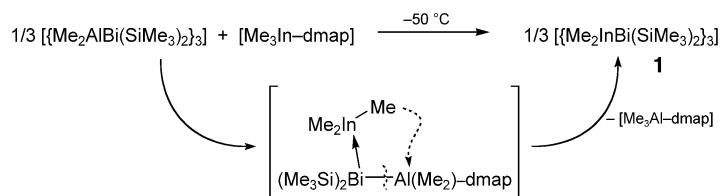
Professor Peter Jutzi
zum 65. Geburtstag gewidmet

Obwohl Verbindungen von Gruppe-13- mit Gruppe-15-Elementen bereits seit vielen Jahren intensiv untersucht werden, gibt es bis heute keine generelle Methode zur Knüpfung von M-E-Bindungen (M = Al-Tl; E = N-Bi). Zwar sind Wasserstoff- und Alkaneliminierungen sowie Metathesen mit Organolithiumverbindungen etablierte Verfahren zur Knüpfung von M-NR₂- und M-PR₂-Bindungen, doch versagen sie generell bei der Synthese entsprechender Verbindungen der schweren Gruppe-13/15-Elemente (M = In, Tl; E = Sb, Bi). Die Methode mit dem breitesten präparativen Potenzial ist derzeit sicherlich die Dehydrosilylierung.^[1] Sie benötigt nur eine geringe Aktivierungsenergie, was die Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen erlaubt, und die Organosilylverbindungen R₂ESiMe₃ gehen im Unterschied zu Lithiumverbindungen R₂ELi keine Redoxreaktionen ein. Leider lässt sich diese Methode aufgrund der Instabilität der benötigten Dialkylindium- und -thalliumhydride (R₂MH; M = In, Tl) bislang nicht zur Knüpfung von In-E- und Tl-E-Bindungen heranziehen.^[2] Wir waren daher besonders an einer alternativen Synthesemethode für Verbindungen der schweren Gruppe-13/15-Elemente interessiert und berichten hier über die Entwicklung einer neuartigen Metathesereaktion zur Synthese präparativ bislang nicht zugänglicher Heterocyclen $\{[Me_2ME(SiMe_3)_2]_x\}$.

$\{[Me_2AlBi(SiMe_3)_2]_3\}$ ^[3] reagiert mit dem Lewis-Säure-Base-Addukt $[Me_3In-dmap]$ ^[4] (dmap = 4-Dimethylaminopyridin) bereits bei $-50^{\circ}C$ zu $[Me_3Al-dmap]$ und $\{[Me_2InBi(SiMe_3)_2]_3\}$ (**1**). Dabei wird vermutlich zunächst der Al-Bi-Heteroclyclus durch die starke Base dmap gespalten und InMe₃ unter Bildung von $[dmap-Al(Me_2)Bi(SiMe_3)_2-InMe_3]$

koordiniert.^[5] Nach Al-Bi- und In-Me-Bindungsbruch entstehen **1** und $[Me_3Al-dmap]$ (Schema 1).

1 ist hydrolyse-, oxidations- und temperaturempfindlich. Während es in reiner Form bei $-30^{\circ}C$ unter Lichtausschluss



Schema 1. Synthese des sechsgliedrigen In-Bi-Heteroclyclus **1**.

für einige Wochen lagerfähig ist, zerfällt es in Lösung oberhalb von $-30^{\circ}C$ sehr schnell unter Bildung von Bi₂(SiMe₃)₄, InMe₃ sowie elementarem Indium und Bismut. Die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden daher bei $-40^{\circ}C$ in [D₈]Toluol durchgeführt. Die Spektren zeigen wie im Fall der entsprechenden Al-Bi-^[3] und Ga-Bi-Heterocyclen^[6] jeweils ein Signal für die InMe₂- sowie die SiMe₃-Gruppen. Das Massenspektrum von **1** zeigt lediglich Zersetzungspprodukte – ein weiterer Beleg für die Labilität des Heteroclyclus. Einkristalle von **1** wurden aus einer Toluol-Lösung bei $-60^{\circ}C$ erhalten (Abbildung 1). **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* (Nr. 14)^[7] und ist isostrukturrell zu $\{[Me_2AlBi(SiMe_3)_2]_3\}$ ^[3] und $\{[Me_2GaBi(SiMe_3)_2]_3\}$.^[6] Zentrales Strukturmerkmal dieser ersten metallorganischen In-Bi-Verbindung^[8] ist der nichtplanare In₃Bi₃-Sechsring mit verzerrter Wannenkon-

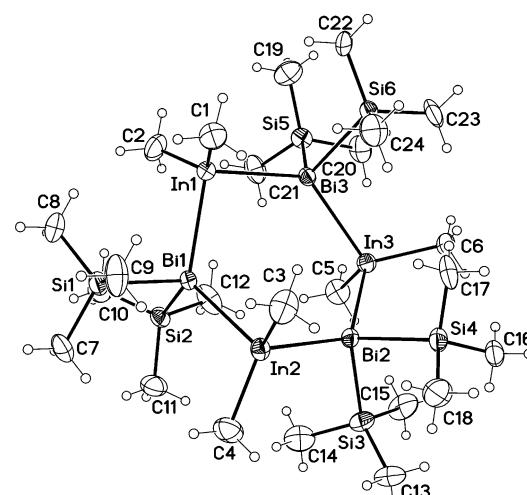


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: Bi1-In1 2.907(1), Bi1-In2 2.903(1), Bi2-In2 2.914(1), Bi2-In3 2.911(1), Bi3-In1 2.935(1), Bi3-In3 2.920(1), Bi1-Si1 2.628(2), Bi1-Si2 2.622(2), In1-C1 2.182(7), In1-C2 2.165(8), Bi2-Si3 2.637(2), Bi2-Si4 2.635, In2-C3 2.162(8), In2-C4 2.171(8), Bi3-Si5 2.639(2), Bi3-Si6 2.642(2), In3-C5 2.180(8), In3-C6 2.195(8); In1-Bi1-In2 123.0(1), In2-Bi2-In3 129.1(1), In1-Bi3-In3 129.2(1), Bi1-In1-Bi3 99.7(1), Bi1-In2-Bi2 99.4(1), Bi2-In3-Bi3 104.2(1), C1-In1-C2 126.9(3), Si1-Bi1-Si2 102.3(1), C3-In2-C4 125.6(3), Si3-Bi2-Si4 100.1(1), C5-In3-C6 116.6(3), Si5-Bi3-Si6 101.6(1).

[*] Priv.-Doz. Dr. S. Schulz, Dipl.-Chem. F. Thomas, Dr. M. Nieger
Institut für Anorganische Chemie
Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-73-5327
E-mail: sshulz@uni-bonn.de

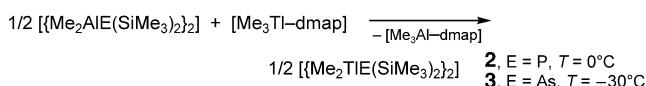
MSc H. Mansikkamäki
Department of Chemistry
University of Jyväskylä (Finnland)

[**] S. Schulz dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) sowie Prof. E. Niecke, Universität Bonn, für die großzügige finanzielle Förderung. F. Thomas dankt dem FCI für ein Doktoranden-Stipendium. H. Mansikkamäki dankt der Akademie von Finnland für ein Stipendium.

formation. Sowohl die In-Atome als auch die Bi-Atome sind verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die durchschnittlichen endocyclischen Bi-In-Bi-Winkel (101.1°) deutlich kleiner sind als die In-Bi-In-Winkel (127.1°). Die In-Bi-Bindungslängen variieren zwischen $2.903(1)$ und $2.935(1)$ Å ($\varnothing 2.915$ Å), sie sind damit ca. 0.15 Å größer als die durchschnittlichen M-Bi-Bindungslängen in $[\{\text{Me}_2\text{AlBi}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ($\varnothing 2.774$ Å)^[3] und $[\{\text{Me}_2\text{GaBi}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ($\varnothing 2.762$ Å)^[6]. Dies ist weniger, als aufgrund der Zunahme der Kovalenzradien von Aluminium (1.25 Å) über Gallium (1.26 Å) zu Indium (1.44 Å) zu erwarten war.^[9]

Auf analoge Weise lassen sich sämtliche Heterocyclen $[\{\text{Me}_2\text{ME}(\text{SiMe}_3)_2\}_x]$ ($\text{M} = \text{Ga, In; E} = \text{P, As, Sb, Bi}$) ausgehend von den entsprechenden Al-E-Heterocyclen synthetisieren.^[10] Die Anwesenheit der Base dmap ist bei diesen Reaktionen unerlässlich. Wie bei den lithiumorganischen Verbindungen $[\text{RLi}(\text{donor})]$ wird die Reaktivität der Heterocyclen $[\{\text{Me}_2\text{AlE}(\text{SiMe}_3)_2\}_x]$ durch Koordination eines Donors und die daraus resultierende Desaggregation deutlich erhöht (Bildung von monomerem $[\text{R}_2\text{EAIR}_2\text{-dmap}]$).^[11] Vergleichbare Tendenzen beobachteten Driess et al. bei ihren Studien zur Reaktivität von $[(i\text{Bu}_2\text{AlPH}_2)_3]$. Diese Verbindung ist ein ausgezeichnetes PH_2 -Transferreagens, sofern ein koordinierendes Lösungsmittel wie THF zugesetzt wird.^[12]

Um das präparative Potenzial unserer neuen Reaktion auszuloten, versuchten wir, bislang unbekannte Tl-E-Heterocyclen $[\{\text{R}_2\text{TlER}_2\}_x]$ herzustellen. Aufgrund der hohen Oxidationskraft und der geringen thermischen Beständigkeit von Tl^{III} -Verbindungen sowie der mangelnden Verfügbarkeit molekularer Thalliumhydride sind diese Heterocyclen auf herkömmliche Weise nicht zugänglich. Bei ersten Reaktionen von $[\{\text{Me}_2\text{AlE}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ($\text{E} = \text{P, As}$)^[13] mit $[\text{Me}_3\text{Tl-dmap}]$ ^[4] wurden die viergliedrigen Tl-E-Heterocyclen $[\{\text{Me}_2\text{TlE}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**2**) und $[\{\text{Me}_2\text{TlAs}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**3**) in guten Ausbeuten erhalten (Schema (2)).



Schema 2. Synthese der viergliedrigen Tl-E-Heterocyclen **2** ($\text{E} = \text{P}$) und **3** ($\text{E} = \text{As}$).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Triplett mit einer $^1\text{J}_{\text{Ti,P}}$ -Kopplung von 2462 Hz, das die Bildung eines Tl-P-Heterocyclus eindeutig belegt.^[14] Auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2** und **3** zeigen jeweils ein Dublett für die TiMe_2 -Gruppen (**2**: $^2\text{J}_{\text{Ti,H}} = 317$ Hz, $^1\text{J}_{\text{Ti,C}} = 2391$ Hz; **3**: $^2\text{J}_{\text{Ti,H}} = 313$ Hz, $^1\text{J}_{\text{Ti,C}} = 2304$ Hz), die Kopplung der SiMe_3 -Gruppen zum Phosphor ist nicht aufgelöst. Die Massenspektren von **2** und **3** zeigen keinen Molekülionenpeak. Während für **2** zwei Fragmente mit Tl-P-Bindungen detektierbar sind ($m/z = 557$ $[\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{PTIP}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ und 395 $[\text{MeTIP}(\text{SiMe}_3)_2]^+$), findet man für **3** unter diesen Bedingungen lediglich Zersetzungprodukte.

Für Einkristallröntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle von **2** und **3** wurden aus Toluol-Lösungen bei -30°C bzw. -60°C erhalten (Abbildung 2). Die Verbindungen sind iso-

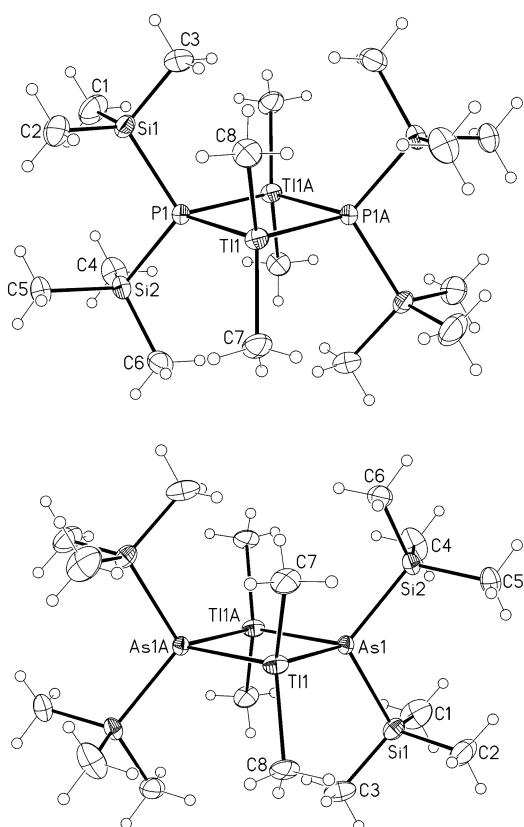


Abbildung 2. Molekülstrukturen von **2** (oben) und **3** (unten) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]. **2**: Ti1-P1 2.695(2), Ti1-P1A 2.688(2), P1-Si1 2.246(2), P1-Si2 2.245(2), Ti1-C7 2.198(5), Ti1-C8 2.210(5); Ti1-P1-Ti1A 95.5(1), P1-Ti1-P1A 84.5(1), C7-Ti1-C8 122.3(2), Si1-P1-Si2 109.0(1). **3**: Ti1-As1 2.781(1), Ti1-As1A 2.743(1), As1-Si1 2.334(2), As1-Si2 2.338(2), Ti1-C7 2.192(6), Ti1-C8 2.202(6); Ti1-As1-Ti1A 96.7(1), As1-Ti1-As1A 83.3(1), C7-Ti1-C8 124.6(3), Si1-As1-Si2 108.5(1).

strukturell und kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2).^[15] Die zentrale Struktureinheit von **2** und **3** ist der viergliedrige planare Ti_2E_2 -Ring. Die Tl-Atome und die P- bzw. As-Atome sind jeweils verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Tl-P-Bindungslängen in **2** betragen $2.688(1)$ und $2.695(1)$ Å. Bislang wurden lediglich zwei Lewis-Säure-Base-Addukte von dreiwertigem Thallium mit einer Tl-P-Bindung strukturanalytisch charakterisiert. Die Tl-P- σ -Bindung in **2** ist deutlich kürzer als die dativen Tl-P-Bindungen im intramolekularen stabilisierten Addukt $[\text{Ti}\{o\text{-}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)\text{-C}_6\text{H}_4\}_3]$ (2.795 Å) und in $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{TIP}(\text{SiMe}_3)_3]$ (2.992 Å).^[16] Da **3** die erste metallorganische Verbindung mit einer Tl-As-Bindung ist, können die Tl-As-Bindungslängen von $2.743(1)$ und $2.781(1)$ Å nur mit Bindungslängen in Zintl-Ionen wie $[\text{TaAs}_4\text{Ti}_2]^{5-}$ (2.74 – 2.88 Å) verglichen werden.^[17] Die durchschnittlichen Tl-C-Abstände (**2**: 2.204 Å, **3**: 2.197 Å) sind geringfügig größer als in $[\text{Me}_3\text{Tl-dmap}]$ (2.180 Å).^[4] Analog zu den bekannten viergliedrigen Heterocyclen $[\{\text{Me}_2\text{ME}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ sind die endocyclischen E-Tl-E-Winkel kleiner als die Tl-E-Tl-Winkel,^[18] allerdings fällt für die Tl-Heterocyclen **2** und **3** der Unterschied mit 11° bzw. über 13° deutlich größer aus (**2**: $84.5(1)^\circ$ und $95.5(1)^\circ$, **3**: $83.1(1)^\circ$ und $96.7(1)^\circ$).

Die Synthese der sehr temperaturlabilen Heterocyclen **1–3** belegt das große präparative Potenzial des hier vorgestellten neuen Synthesekonzepts, das die Möglichkeiten zur Knüpfung von Bindungen zwischen Gruppe-13- und Gruppe-15-Elementen beträchtlich erweitert. Als Triebkraft dient dabei die Bildung des stabilen Lewis-Säure-Base-Adduktes $[\text{Me}_3\text{Al}-\text{dmap}]$. Aufgrund der ausgezeichneten Reaktivität der Ausgangsverbindungen $[\{\text{Me}_2\text{AlE}(\text{SiMe}_3)_2\}_x]$ und der sehr milden Reaktionsbedingungen (tiefe Temperaturen) sind die geschilderten Metathesereaktionen vielversprechend für die Knüpfung bislang unbekannter Bindungen der Gruppe-15-Elemente zu anderen Elementen in naher Zukunft.

Experimentelles

1: Eine Suspension von 0.41 g (0.33 mmol) $[\{\text{Me}_2\text{AlBi}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ in 10 mL Toluol wird bei -50°C mit einer Lösung von 0.28 g (1.0 mmol) $[\text{Me}_3\text{In}-\text{dmap}]$ in 5 mL Toluol versetzt. Die resultierende bräunliche Suspension lässt man im Laufe von 30 min auf -30°C aufwärmen. Beim raschen Erwärmen bis zum vollständigen Lösen entsteht eine orangebraune Lösung, die bei -60°C gelagert wird. **1** wird nach 24 h in Form farbloser stäbchenförmiger Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.15 g (0.10 mmol, 30%). Schmp. 68–73°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -40°C): $\delta = 0.62$ (s, 6 H; InMe_3), 0.70 ppm (s, 18 H; SiMe_3). $^{13}\text{C}[\text{H}]\text{-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -40°C): $\delta = -1.1$ (InMe_3), 6.8 ppm (SiMe_3). MS (EI, 12 eV, 50°C): m/z (%) = 428 (13) $[\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3]^+$, 282 (13) $[\text{BiSiMe}_3]^+$, 145 (65) $[\text{InMe}_2]^+$, 131 (100) $[\text{Si}_2\text{Me}_5]^+$, 73 (39) $[\text{SiMe}_3]^+$.

2: Zu einer Suspension von 0.23 g (0.5 mmol) $[\{\text{Me}_2\text{AlP}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ in 10 mL Toluol wird bei 0°C eine Lösung von 0.37 g (1.0 mmol) $[\text{Me}_3\text{Ti}-\text{dmap}]$ in 5 mL Toluol getropft. Die klare Lösung wird etwa 30 min gerührt und anschließend bei -30°C gelagert. Man erhält **2** nach 24 h in Form farbloser quaderförmiger Kristalle. Ausbeute: 0.33 g (0.28 mmol, 56%). Schmp. 107–111°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 30°C): $\delta = 0.35$ (s, 18 H; SiMe_3), 1.00 ppm (d, $^2J_{\text{H},\text{H}} = 317$ Hz, 6 H; TiMe_2). $^{13}\text{C}[\text{H}]\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 30°C): $\delta = 5.0$ (s; SiMe_3), 12.8 ppm (d, $^1J_{\text{H},\text{C}} = 2391$ Hz; TiMe_2). $^{31}\text{P}[\text{H}]\text{-NMR}$ (120 MHz, C_6D_6 , 30°C): $\delta = -234$ ppm (t, $^1J_{\text{P},\text{H}} = 2462$ Hz). MS (EI, 12 eV, 75°C): m/z (%) = 557 (5) $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{PTiP}(\text{SiMe}_3)_2]^+$, 416 (26) $[\text{P}_4(\text{SiMe}_3)_4]^+$, 401 (100) $[\text{P}_4(\text{SiMe}_3)_3(\text{SiMe}_2)]^+$, 395 (20) $[\text{MeTiP}(\text{SiMe}_3)_2]^+$, 328 (12) $[\text{P}_4(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2)]^+$, 313 (24) $[\text{P}_4(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2)_2]^+$, 203 (7) Ti^+ , 178 (36) $[\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2]^+$, 163 (5) $[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2)]^+$, 73 (25) $[\text{SiMe}_3]^+$.

3: Zu einer Suspension von 0.28 g (0.5 mmol) $[\{\text{Me}_2\text{AlAs}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ in 10 mL Toluol wird bei -30°C eine Lösung von 0.37 g (1.0 mmol) $[\text{Me}_3\text{Ti}-\text{dmap}]$ in 5 mL Toluol getropft. Die leicht bräunliche Suspension wird etwa 30 min gerührt, rasch bis zum vollständigen Lösen erwärmt und anschließend bei -60°C gelagert. Man erhält **3** nach 24 h in Form farbloser quaderförmiger Kristalle. Ausbeute: 0.29 g (0.32 mmol, 64%). Schmp. 118–121°C (Zers.; Dunkelfärbung bei $T > 70^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -10°C): $\delta = 0.32$ (s, 18 H; SiMe_3), 0.97 ppm (d, $^2J_{\text{H},\text{H}} = 313$ Hz, 6 H; TiMe_2). $^{13}\text{C}[\text{H}]\text{-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -10°C): $\delta = 4.3$ (s; SiMe_3), 12.4 ppm (d, $^1J_{\text{H},\text{C}} = 2304$ Hz; TiMe_2). MS (EI, 12 eV, 150°C): m/z (%) = 442 (76) $[\text{As}_2(\text{SiMe}_3)_4]^+$, 354 (11) $[\text{As}_2(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2)]^+$, 339 (11) $[\text{As}_2(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2)_2]^+$, 294 (30) $[\text{As}(\text{SiMe}_3)_3]^+$, 266 (61) $[\text{As}_2(\text{SiMe}_2)_2]^+$, 233 (24) $[\text{TiMe}_2]^+$, 203 (9) Ti^+ , 131 (15) $[\text{Si}_2\text{Me}_5]^+$, 73 (100) $[\text{SiMe}_3]^+$.

Eingegangen am 8. Juli 2003 [Z52332]

Stichwörter: Elemente der Gruppe 13 · Elemente der Gruppe 15 · Hauptgruppenelemente · Heterocyclen · Metathesen

- [1] Literaturübersicht: S. Schulz, *Struct. Bonding (Berlin)* **2002**, *103*, 117.
- [2] Während in den letzten 10 Jahren eine Reihe von Indiumhydriden isoliert werden konnten, sind molekulare Thalliumhydride unseres Wissens bislang nicht bekannt. S. Aldridge, A. J. Downs, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3305.
- [3] S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1020; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 967.
- [4] F. Thomas, T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2018.
- [5] Reaktionen der basenstabilisierten Verbindungen $[\text{dmap}-\text{Al}(\text{Me}_2)\text{E}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{E} = \text{P, Sb}$) mit MMe_3 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$) zeigten, dass die zunächst gebildeten Addukte $[\text{dmap}-\text{Al}(\text{Me}_2)\text{E}(\text{SiMe}_3)_2-\text{MR}_3]$ unter Al-E-Bindungsspaltung und M-E-Bindungsknüpfung zerfallen. F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2003**, *22*, 3471.
- [6] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2002**, *21*, 2793.
- [7] Röntgenstrukturanalysen: Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer (MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å; $T = 123(2)$ K). Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst (SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467) und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome mithilfe eines Reitermodells. Empirische Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt. **1:** $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{Bi}_3\text{In}_2\text{Si}_6$, $M_r = 1500.76$, farblose Kristalle, $0.45 \times 0.40 \times 0.35$ mm; monoklin, Raumgruppe $P2(1)/n$ (Nr. 14); $a = 9.6601(2)$, $b = 20.9419(4)$, $c = 24.8825(5)$ Å, $\beta = 96.354(1)^\circ$, $V = 5002.83(17)$ Å 3 ; $Z = 4$; $\mu = 12.031$ mm $^{-1}$; $\rho_{\text{ber}} = 1.993$ g cm $^{-3}$; 41988 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), 8812 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.070$), 325 Parameter; max./min. Restelektronendichte = $1.068/-1.366$ e Å $^{-3}$; max./min. Transmission = 0.1084/0.0751; $R_1 = 0.035$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.065$.
- [8] Außer den binären intermetallischen Phasen In_xBi_y sind bislang lediglich einige Zintl-Anionen mit In-Bi-Abständen von 2.83 bis 3.15 Å bekannt. a) R. Kubiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 261; b) L. Xu, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5383; c) S. Bobev, S. C. Sevov, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 436.
- [9] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., W. de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1838.
- [10] Die Bildung der bereits bekannten Heterocyclen wurde durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen.
- [11] Bei der erforderlichen niedrigen Temperatur (-50°C) reagiert $[\{\text{Me}_2\text{AlBi}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ nicht mit InMe_3 . Erst die Zugabe von dmap ermöglicht eine rasche und vollständige Reaktion.
- [12] In THF liegen solvenskoordinierte monomere $[\text{iBu}_2\text{Al}(\text{thf})\text{PH}_2]$ -Einheiten vor. M. Driess, C. Monse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1091.
- [13] a) E. Hey-Hawkins, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 939; b) R. L. Wells, A. T. McPhail, T. M. Speer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 63.
- [14] Trotz des Vorliegens zweier NMR-aktiver Tl-Isotope wird in den NMR-Spektren nur eine Kopplung beobachtet.
- [15] **2:** $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{Si}_4\text{Ti}_2$, $M_r = 823.58$, farblose Kristalle, $0.40 \times 0.30 \times 0.20$ mm; triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 9.2585(2)$, $b = 9.5727(2)$, $c = 9.6569(3)$ Å, $\alpha = 77.581(1)$, $\beta = 81.497(1)$, $\gamma = 64.991(2)^\circ$, $V = 755.92(3)$ Å 3 ; $Z = 1$; $\mu = 10.910$ mm $^{-1}$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.809$ g cm $^{-3}$; 10498 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$), 3378 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.049$), 109 Parameter; max./min. Restelektronendichte = $1.709/-2.514$ e Å $^{-3}$; max./min. Transmission = 0.1589/0.0846; $R_1 = 0.029$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.072$. **3:** $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{As}_2\text{Si}_4\text{Ti}_2$, $M_r = 911.48$, farblose Kristalle, $0.40 \times 0.35 \times 0.30$ mm; triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 9.2985(4)$, $b = 9.4604(3)$, $c = 9.7580(4)$ Å, $\alpha = 78.332(2)$, $\beta = 82.125(2)$, $\gamma = 66.191(2)^\circ$, $V =$

767.64(5) Å³; $Z = 1$; $\mu = 12.779$ mm⁻¹; $\rho_{\text{ber.}} = 1.972$ g cm⁻³; 6618 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$), 3321 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.055$), 109 Parameter; max./min. Restelektronendichte = 2.177/−3.042 e Å⁻³; max./min. Transmission = 0.1311/0.0639; $R_1 = 0.038$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.093$. CCDC-213920 (**1**), CCDC-213921 (**2**) und CCDC-213922 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert

werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [16] a) G. Müller, J. Lachmann, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1544;
b) R. A. Baldwin, R. L. Wells, P. S. White, *Main Group Chem.* **1997**, *2*, 67.
- [17] D. Huang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4006.
- [18] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 235.