

Synthese und Strukturen von metallhaltigen achtgliedrigen N–S–O-Heterocyclen

Udo Dembowski, Mathias Noltemeyer, John W. Gilje und Herbert W. Roesky*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 22. Februar 1991

Key Words: Aluminium heterocycles / Gallium heterocycles / Indium heterocycles / NSO complexes

Synthesis and Structures of Metal-Containing Eight-Membered N–S–O Heterocycles

Racemic *N*-alkylsulfonamides **1a, b** react with aluminium, gallium, and indium alkyls **2a–d** to form puckered eight-membered NSO-complexes $[\text{Me}_2\text{AlN}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S}(t\text{Bu})\text{O}]_2$ (**3a**), $[\text{Me}_2\text{AlN}(\text{Ph})\text{S}(t\text{Bu})\text{O}]_2$ (**3b**), $[\text{Me}_2\text{GaN}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S}(t\text{Bu})\text{O}]_2$ (**3c**), $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{GaN}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S}(t\text{Bu})\text{O}]_2$ (**3d**), $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InN}(\text{Ph})\text{S}(t\text{Bu})\text{O}]_2$ (**3e**), and $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InN}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S}(t\text{Bu})\text{O}]_2$ (**3f**).

Compounds **3a, c, d** crystallize in the triclinic space group $P\bar{1}$. A comparison of the X-ray structures of **3a, c, d** reveals that the sulfur atoms in one molecule of **3d** have either (*R,R*) or (*S,S*) configuration ($Z = 2$). In the case of less bulky ligands at the metal atoms (**3a, c**) both configurations at the sulfur atoms (*R,S*) are present in one molecule ($Z = 1$).

1976 berichteten Blake et al.¹⁾ und Wilkens et al.²⁾ über die ersten RNSO-Komplexe. In der Zwischenzeit gibt es eine reiche Koordinationschemie mit diesem Liganden^{3–9)}. In $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{NSO}$ konnte 1983 erstmalig der NSO-Ligand durch Kristallstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen werden¹⁰⁾. Von uns und anderen wurde inzwischen gezeigt, daß man diese Komplexe aus $\text{Hg}(\text{NSO})_2$ ¹¹⁾, KNSO ¹²⁾ oder $\text{S}(\text{NSO})_2$ ¹³⁾ herstellen kann. Man beobachtet in der Regel eine Koordination über den Stickstoff an das Übergangsmetall. 1981 berichteten Vrieze et al.¹⁴⁾ über die Umsetzung von RNSO-Verbindungen mit Me_3Al zu $[\text{Me}_2\text{Al}\{\text{RNS}(\text{Me})\text{O}\}]_2$ -Komplexen, wobei eine Methylgruppe von Aluminium zum Schwefel übertragen wird. Der strukturelle Beweis steht jedoch aus. Wir können nun zeigen, daß sich derartige Komplexe durch die Einführung sperriger Substituenten am Schwefel stabilisieren lassen. In diesem Beitrag beschreiben wir Umsetzungen von *N*-Alkylsulfonamiden mit Aluminium-, Gallium- und Indiumalkylen.

Ergebnisse und Diskussion

Als Ausgangsverbindungen dienen die *N*-Alkylsulfonamide $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{H})\text{S}(t\text{Bu})\text{O}$ (**1a**)¹⁵⁾ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{H})\text{S}(t\text{Bu})\text{O}$ (**1b**). Verbindung **1a** entsteht aus $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSO}$ und $t\text{BuMgCl}$ nach anschließender Hydrolyse.

Die Reaktion der racemischen *N*-Alkylsulfonamide **1** mit Al-, Ga- und In-Alkylen **2** führt unter Kohlenwasserstoff-Eliminierung zu den Verbindungen **3a–f**, die in nahezu quantitativer Ausbeute in farblosen Rauten oder Nadeln kristallisieren.

Das Züchten geeigneter Einkristalle gelingt entweder aus Toluol oder Cyclohexan. In der Gasphase beobachtet man in allen Fällen im FI-Massenspektrum als schwerstes Ion $\text{M} - \text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}$ bzw. Me_3SiCH_2), daneben das Ion mit der halben Molmasse.

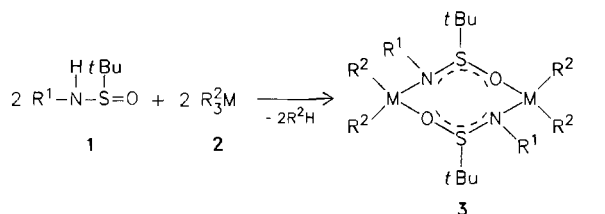
Molekülstrukturen

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden von den Verbindungen **3a, c, d** angefertigt, die alle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren. Es liegen gewellte achtgliedrige Heterocyclen mit bemerkenswerten Strukturen vor (Abb. 1–3).

Sind die Substituenten an den Metallatomen wie im Falle der Methylgruppen (**3a, c**) klein, so sind die beiden verschiedenen konfigurierten Schwefel-Atome (*R,S* oder *S,R*) in einem zentrosymmetrischen Molekül vorhanden, wobei $Z = 1$ ist.

Im Falle von **3d** (mit $Z = 2$) mit den relativ sperrigen Me_3SiCH_2 -Gruppen an den Metallzentren besitzen beide Schwefel-Atome in der kristallographisch asymmetrischen Einheit dieselbe Konfiguration (*R,R* oder *S,S*).

Hinweise, daß bei den von uns durchgeführten Untersuchungen bei einer Umsetzung mehrere Reaktionsprodukte entstehen, wurden in keinem Fall beobachtet. So muß angenommen werden, daß die Reaktionen stereospezifisch verlaufen. Dabei bestimmt offensichtlich die Größe der Substi-



	R ¹		M	R ¹	R ²
1a	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	3a	Al	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	Me
b	Ph	b	Al	Ph	Me
		c	Ga	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	Me
		d	Ga	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	Me ₃ SiCH ₂
2a	Al	e	In	Ph	Me ₃ SiCH ₂
b	Go	f	In	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	Me ₃ SiCH ₂
c	Go				
d	In				

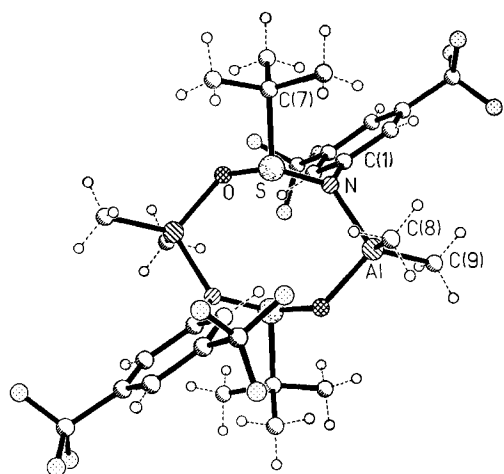


Abb. 1. Molekülstruktur von 3a im Kristall

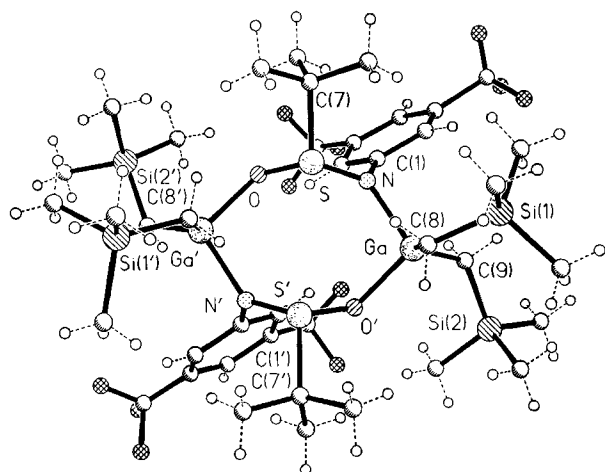


Abb. 2. Molekülstruktur von 3d im Kristall

tuenten am Metallatom die Geometrie des Moleküls im Kristall. Die *tert*-Butylgruppen am Schwefel nehmen in 3a, c, d äquatoriale Positionen ein. Dagegen besitzen die Substituenten am Stickstoff jeweils axiale Positionen, wobei sie bei 3a, c *trans* und bei 3d *cis* zueinander angeordnet sind. Je eine der beiden Me_3SiCH_2 -Gruppen am Gallium in 3d liegt oberhalb der Ringebene. Sie besitzen axiale Positionen und stehen *cis* zueinander. Die beiden übrigen Me_3SiCH_2 -Gruppen besetzen die äquatorialen Positionen. Im Falle der Verbindungen 3a, c liegt jeweils ein Substituent am Metall axial oberhalb und unterhalb der Ringebene, d. h. die Substituenten nehmen zueinander die *trans*-Stellung ein. Die Metallatome besitzen eine stark verzerrt tetraedrische Umgebung. Die S–N-Bindungen in einem Molekül und in allen röntgenographisch untersuchten Verbindungen liegen zwischen 161.5 und 162.0 pm und sind somit im Rahmen der Standard-Abweichung gleich lang. Sie besitzen deutlichen Doppelbindungscharakter (S–N: ca. 176 pm, S=N: ca. 155 pm). Die S–O-Bindungslängen liegen zwischen 153.8 und 155.1 pm und besitzen somit ebenfalls Doppelbindungsanteile. Im Mittel entspricht der Abstand der Metallatome zum jeweiligen Hetero-Atom (O, N) in etwa der Summe der Kova-

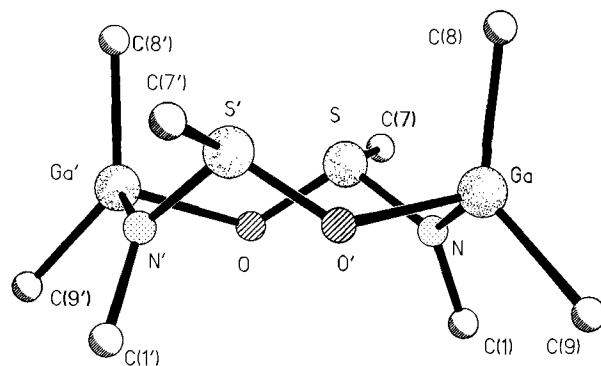
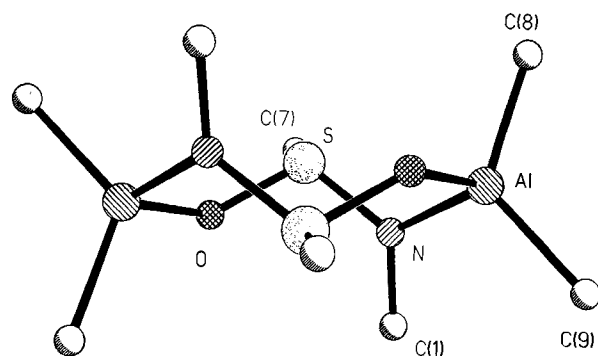
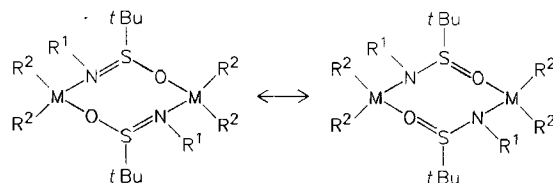


Abb. 3. Vergleich der Seitenansichten der Molekülstrukturen von 3a und 3d im Kristall

lenzradien. In reinen Addukten dagegen weisen die Ga–O (Al–O)- bzw. Ga–N (Al–N)-Abstände beträchtlich größere Werte auf¹⁶. Somit sollten sich 3a, c, d durch die angegebenen mesomeren Grenzformeln am besten beschreiben lassen.



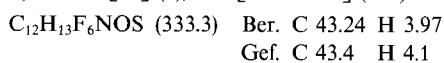
Diese Arbeit wurde durch die PPM Preussag Pure Metals GmbH, die Nato, die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Volkswagen-Stiftung und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Inertgas (N_2) in getrockneten Apparaturen ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel haben wir nach Standardmethoden getrocknet. – IR: Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Platten, Bio-Rad FTS 7. – MS: Varian CH 5. Es werden nur einige Signale berücksichtigt. – NMR: Bruker AP 250 und WP 80 SY. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

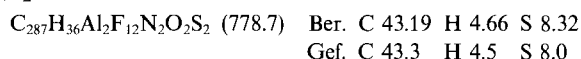
Das Sulfinamid 1b wurde nach Literaturvorschrift hergestellt¹⁵, ebenfalls literaturbekannt sind $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Ga}$ ¹⁷) und $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$ ¹⁸). Die Synthese von *N*-Sulfinyl-3,5-bis(trifluormethyl)anilin ist in Lit.¹⁹ beschrieben. Me_3Al und Me_3Ga haben wir von der Firma E. Merck, Darmstadt erhalten.

(*S*)-*N*-[3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]-1,1-dimethylethansulfonamid (**1a**): Zu einer aus 10.2 g (0.11 mol) *tert*-Butylchlorid und 2.7 g (0.11 mol) Magnesium-Spänen in 200 ml Diethylether hergestellten Grignard-Verbindung tropft man unter Rühren und Eiskühlen langsam 27.5 g (0.10 mol) *N*-Sulfinyl-3,5-bis(trifluormethyl)anilin und läßt 12 h bei Raumtemp. rühren. Dann versetzt man das Reaktionsgemisch mit 150 ml eiskalter 10proz. Ammoniumchlorid-Lösung, filtriert, trennt die Phasen und trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat. Der nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels erhaltene leicht ölige Rückstand wird in Toluol aufgenommen. Bei -24°C werden 17.6 g (53%) farbloses kristallines **1a** erhalten. Schmp. 141°C . – IR: $\tilde{\nu} = 1732\text{ cm}^{-1}$ st, 1619 st, 1277 sst, 1169 st, 1123 st, 1071 st, 956 st, 879 st. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.35$ (s, 9H, *t*Bu), 7.39 (s, 1H, Ph), 7.43 (s, 2H, Ph). – $^{19}\text{F-NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -63.84$ (s). – EI-MS: m/z (%) = 314 [M – F] (6), 256 (10), 229 (12), 57 [*t*Bu] (100). – FI-MS: m/z (%) = 333 [M] (5), 276 [M – *t*Bu] (100).

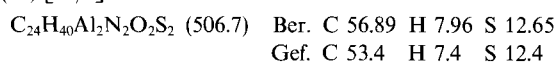


Vorschrift für die Umsetzung von Sulfinamiden mit Al-, Ga- und In-Alkylen: Das entsprechende Sulfinamid wird in Hexan suspendiert und eine äquimolare Menge einer Lösung des Metallalkyls in Hexan bei Raumtemp. langsam zugetropft. Anschließend wird noch 5 h bei dieser Temp. gerührt und zur Vervollständigung der Reaktion 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallenen Reaktionsprodukte filtriert man ab und kristallisiert aus Toluol um. Man erhält farblose, kristalline Feststoffe in nahezu quantitativer Ausbeute.

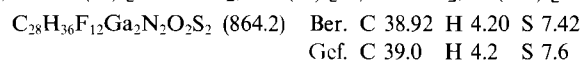
3,7-Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4,4,8,8-tetramethyl-1,5,2,2',6,6',3,7,4,4',8,8'-dioxadithiadiazadialumocan (**3a**): Schmp. 167°C . – IR: $\tilde{\nu} = 1279\text{ cm}^{-1}$ sst, 1184 sst, 1138 sst, 989 sst, 948 sst, 902 sst, 844 st, 762 st, 683 sst. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.80$ – (+)0.15 (m, 12H, Me), 0.54–0.70 u. 1.38 (m, s, 18H, *t*Bu), 7.30–8.10 (m, 6H, Ph). – $^{19}\text{F-NMR}$ (75.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -62.95$ (s), -63.01 (s), $[-63.16$ (s), -53.32 (s) in geringer Intensität]. – EI-MS: m/z (%) = 763 (26) [M – Me], 374 (24) [M/2 – Me], 316 (52) [M/2 – Me_2AlO], 57 (100) [*t*Bu]. – FI-MS: m/z (%) = 763 (67) [M – Me], 389 (100) [M/2].



2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4,4,8,8-tetramethyl-3,7-diphenyl-1,5,2,2',6,6',3,7,4,4',8,8'-dioxadithiadiazadialumocan (**3b**): Schmp. 128 – 130°C . – IR: $\tilde{\nu} = 1212\text{ cm}^{-1}$ sst, 1181 sst, 942 sst, 931 sst, 844 st, 678 sst, 589 st, 484 st. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.68$ – (–)0.04 (m, 12H, Me), 0.81–0.92 u. 1.15–1.37 (m, s, 18H, *t*Bu), 6.76–7.00 u. 7.30–7.47 (m, m, 10H, Ph). – EI-MS: m/z (%) = 491 (36) [M – Me], 238 (14) [M/2 – Me], 180 (100) [M/2 – Me_2AlO]. – FI-MS: m/z (%) = 491 (100) [M – Me], 253 (73) [M/2].



3,7-Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4,4,8,8-tetramethyl-1,5,2,2',6,6',3,7,4,4',8,8'-dioxadithiadiazadialumocan (**3c**): Schmp. 163°C . – IR: $\tilde{\nu} = 1278\text{ cm}^{-1}$ sst, 1165 sst, 1130 sst, 990 st, 956 sst, 915 st, 890 sst, 723 sst, 683 st, 392 st. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.045$ – (+)0.28 (m, 12H, Me), 0.66, 0.67 (zwei s, 18H, *t*Bu), 7.28–7.94 (m, 6H, Ph). – $^{19}\text{F-NMR}$ (75.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -62.90$ – (–)63.35 (m). – EI-MS: m/z (%) = 849 (31) [M – Me], 416 (39) [M/2 – Me], 57 (100) [*t*Bu].



3,7-Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4,4,8,8-tetramethyl-1,5,2,2',6,6',3,7,4,4',8,8'-dioxadithiadiazadialumocan (**3d**): Schmp. 137°C . – IR: $\tilde{\nu} = 1277\text{ cm}^{-1}$ sst, 1246 st, 1170 sst, 986 st, 851 st, 831 st, 748 st, 731 st, 682 st. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.60$ – (–)0.20 (m, CH_2), 0.0–0.40 (m, Me_3Si u. CH_3), 0.75–1.10 (m, *t*Bu), 1.20–1.40 (m, *t*Bu), 7.35–8.10 (m, Ph). – $^{19}\text{F-NMR}$ (75.4 MHz, C_6D_6): $\delta =$

Tab. 1. Kristallographische Daten zu **3a**, **c**, **d**

Verbindung	3a	3c	3d
Molmasse	778.67	864.18	1152.92
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten [pm, °]			
<i>a</i>	941.4(1)	973.8(1)	1072.1(2)
<i>b</i>	963.7(1)	1026.5(2)	1411.3(2)
<i>c</i>	1147.7(2)	1176.3(2)	2076.5(1)
α	66.86(1)	92.33(1)	75.08(1)
β	83.29(1)	108.77(1)	79.84(1)
γ	80.48(1)	117.21(1)	78.26(1)
D_{ber} [Mgm $^{-3}$]	1.37	1.49	1.30
<i>Z</i>	1	1	2
Gemessene Reflexe	4725	5103	7771
Symmetrieunabhängig	2451	3371	7771
Beobachtet [$F > 3\sigma(I)$]	2296	2948	6450
<i>R</i>	0.039	0.034	0.054
R_w	0.056	0.0461	0.065
Wichtungsschema			
$w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + g F_o ^2]$; <i>g</i>	0.0001	0.0004	0.0004

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm 2] von **3a** (U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})^*$
Al1	6095(1)	7321(1)	4494(1)	48(1)
N	4157(2)	7088(2)	4273(2)	47(1)
S	3364(1)	5897(1)	5491(1)	46(1)
O	2973(2)	4622(2)	5129(2)	51(1)
C(1)	3544(2)	7751(3)	3048(2)	46(1)
C(2)	3154(3)	9308(3)	2506(2)	57(1)
C(3)	2606(3)	9969(3)	1316(2)	62(1)
C(4)	2459(3)	9095(3)	645(2)	64(1)
C(5)	2873(3)	7550(3)	1173(2)	58(1)
C(6)	3426(3)	6866(3)	2366(2)	53(1)
C(3')	2196(3)	11685(4)	739(2)	98(2)
F(31)	3348(8)	12345(8)	355(15)	225(6)
F(32)	1382(5)	12101(5)	-204(3)	135(3)
F(33)	1464(11)	12180(9)	1555(6)	137(3)
F(31')	3113(25)	12490(19)	-64(28)	196(12)
F(32')	808(31)	11955(29)	536(60)	370(24)
F(33')	2074(36)	12303(19)	1570(13)	139(11)
C(5')	2743(3)	6575(3)	450(3)	81(2)
F(51)	3879(7)	5592(10)	529(11)	150(7)
F(52)	1709(8)	5751(8)	938(7)	108(3)
F(53)	2472(22)	7338(8)	-727(5)	165(6)
F(51')	3283(22)	5163(7)	9588(11)	176(10)
F(52')	1463(8)	6697(33)	88(27)	216(17)
F(53')	3528(16)	7013(14)	-599(10)	128(6)
C(7)	1555(3)	6780(3)	5808(3)	63(1)
C(71)	1024(4)	5588(4)	7041(3)	88(2)
C(72)	549(3)	7131(4)	4756(3)	81(2)
C(73)	1780(3)	8201(3)	6014(3)	83(2)
C(8)	6153(3)	7785(3)	5994(3)	69(1)
C(9)	6885(3)	8670(3)	2872(3)	75(1)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3a**

Al-N	193.2 (2)	Al-C(8)	195.0 (4)
Al-C(9)	195.0 (3)	Al-O(a)	183.6 (2)
N-S	161.5 (2)	N-C(1)	144.2 (3)
S-O	155.1 (2)	S-C(7)	183.7 (3)
O-Al(a)	183.6 (2)		
N-Al-C(9)	108.3(1)	N-Al-C(8)	110.8(1)
N-Al-O(a)	101.9(1)	C(8)-Al-C(9)	118.7(1)
C(9)-Al-O(a)	109.4(1)	C(8)-Al-O(a)	106.4(1)
Al-N-C(1)	121.9(1)	Al-N-S	115.7(1)
N-S-O	109.0(1)	S-N-C(1)	121.7(2)
O-S-C(7)	100.6(1)	N-S-C(7)	110.0(1)
		S-O-Al(a)	128.4(1)

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm²] von **3c** (U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

	x	y	z	$U(eq)^*$
Ga	5409(1)	8108(1)	6211(1)	51(1)
N	6696(3)	10348(2)	6604(2)	45(1)
S	7218(1)	11122(1)	5528(1)	42(1)
O	6551(2)	12218(2)	5228(2)	50(1)
C(1)	6999(3)	11206(3)	7738(2)	47(1)
C(2)	7847(4)	10980(4)	8831(3)	62(2)
C(3)	8103(5)	11754(4)	9944(3)	73(2)
C(4)	7535(5)	12745(4)	9985(3)	75(2)
C(5)	6684(4)	12959(4)	8893(3)	67(2)
C(6)	6385(4)	12180(3)	7763(3)	54(1)
C(3')	9019(7)	11487(6)	11129(4)	119(5)
F(31)	9676(17)	12551(12)	12084(7)	167(10)
F(32)	7972(14)	10269(20)	11327(17)	247(12)
F(33)	10259(12)	11323(18)	11135(10)	163(8)
F(31')	10196(40)	12762(15)	11856(24)	285(24)
F(32')	8152(23)	10912(32)	11789(16)	193(25)
F(33')	9439(65)	10500(48)	10934(17)	259(28)
C(5')	6035(5)	14013(5)	8913(3)	102(4)
F(51)	4497(9)	13372(13)	8808(19)	230(12)
F(52)	6848(14)	15073(14)	9893(10)	163(9)
F(53)	6049(30)	14692(18)	8013(11)	210(17)
F(51')	5296(30)	13778(23)	9679(19)	205(25)
F(52')	7272(12)	15373(6)	9262(24)	178(13)
F(53')	4994(18)	13931(20)	7864(6)	120(8)
C(7)	9495(4)	12432(4)	6165(3)	60(1)
C(71)	10315(5)	11526(5)	6691(4)	94(3)
C(72)	10008(4)	13795(4)	7111(3)	84(2)
C(73)	9850(5)	12922(5)	5036(4)	80(2)
C(8)	6473(5)	7298(4)	5477(4)	81(2)
C(9)	4551(5)	7449(5)	7494(4)	89(2)

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3c**

Ga-N	199.4 (2)	Ga-C(8)	195.4 (6)
Ga-C(9)	195.1 (5)	Ga-O(a)	197.8 (2)
N-S	161.8 (3)	N-C(1)	143.3 (4)
S-O	153.8 (3)	S-C(7)	184.7 (3)
O-Ga(a)	197.8 (2)		
N-Ga-C(9)	108.8(1)	N-Ga-C(8)	110.0(1)
N-Ga-O(a)	98.9(1)	C(8)-Ga-C(9)	127.3(2)
C(9)-Ga-O(a)	105.1(1)	C(8)-Ga-O(a)	102.5(1)
Ga-N-C(1)	121.0(2)	Ga-N-S	116.3(1)
N-S-O	109.9(1)	S-N-C(1)	122.5(2)
O-S-C(7)	101.0(1)	N-S-C(7)	108.6(1)
		S-O-Ga(a)	127.4(1)

–62.50–(–)63.22 (m). – EI-MS: m/z (%) = 575 (0.7) [M/2], 488 (0.6) [M/2 – Me₃SiCH₂], 57 (100) [tBu].

C₄₀H₆₈F₁₂Ga₂N₂O₂S₂Si₄ (1152.9) Ber. C 41.66 H 5.94 F 19.77
Gef. C 42.8 H 5.7 F 23.6

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm²] von **3d** (U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

	x	y	z	$U(eq)^*$
Ga	3634(1)	587(1)	2765(1)	47(1)
N	3225(4)	1585(3)	1910(2)	47(2)
S	3804(1)	2612(1)	1718(1)	49(1)
O	2721(3)	3508(2)	1784(2)	53(1)
Ga'	2655(1)	4308(1)	2456(1)	53(1)
N'	2156(4)	3298(3)	3291(2)	48(2)
S'	3197(1)	2310(1)	3513(1)	46(1)
O'	2744(3)	1382(2)	3429(2)	50(1)
C(1)	2263(5)	1459(4)	1559(2)	54(2)
C(2)	1066(5)	2066(4)	1544(3)	65(2)
C(3)	193(6)	1913(5)	1178(3)	81(3)
C(4)	478(9)	1136(7)	857(4)	107(4)
C(5)	1656(9)	534(6)	882(3)	93(4)
C(6)	2545(6)	684(4)	1226(3)	67(3)
C(31)	-1057(9)	2600(9)	1134(7)	133(6)
F(31)	-1077(7)	3363(6)	664(4)	209(4)
F(32)	-1461(5)	2997(7)	1650(4)	201(4)
F(33)	-1950(7)	2192(5)	1076(8)	367(10)
C(51)	2185(24)	-309(9)	494(7)	206(11)
F(51)	1093(10)	-690(7)	498(6)	263(8)
F(52)	2634(14)	-1052(7)	816(6)	300(9)
F(53)	2293(20)	-15(7)	-71(5)	398(12)
C(1')	815(5)	3325(3)	3541(2)	46(2)
C(2')	192(5)	4060(4)	3888(2)	54(2)
C(3')	-1101(5)	4136(4)	4100(3)	65(2)
C(4')	-1794(5)	3504(5)	3989(3)	73(3)
C(5')	-1201(5)	2773(4)	3644(3)	66(2)
C(6')	95(5)	2697(4)	3416(3)	55(2)
C(31')	-1740(8)	4923(7)	4452(4)	99(4)
F(31')	-1432(10)	5750(4)	4214(4)	259(6)
F(32')	-2935(5)	5067(7)	4534(5)	250(6)
F(33')	-1496(6)	4754(5)	5059(3)	178(4)
C(51')	-1987(8)	2105(6)	3504(5)	99(4)
F(51')	-3065(6)	2553(4)	3316(4)	203(5)
F(52')	-1381(5)	1594(4)	3064(3)	150(3)
F(53')	-2234(6)	1381(4)	4044(3)	159(3)
C(7)	4353(5)	2917(4)	793(3)	64(2)
C(71)	3246(7)	3234(5)	375(3)	95(3)
C(72)	5099(6)	3756(4)	713(3)	82(3)
C(73)	5256(6)	1995(4)	644(3)	83(3)
C(7')	3148(5)	2041(4)	4439(2)	57(2)
C(71')	3498(7)	2946(4)	4583(3)	84(3)
C(72')	1853(6)	1813(5)	4827(3)	84(3)
C(73')	4191(6)	1140(4)	4596(3)	77(3)
C(8)	5480(5)	442(4)	2814(3)	66(2)
Si(1)	6626(2)	-582(1)	2519(1)	67(1)
C(21)	6681(11)	-1737(6)	3159(5)	170(6)
C(22)	8248(8)	-309(7)	2325(7)	215(9)
C(23)	6173(8)	-804(6)	1758(4)	135(5)
C(9)	2596(6)	-455(4)	2881(3)	69(3)
Si(2)	2001(2)	-1169(1)	3713(1)	75(1)
C(25)	3298(9)	-1711(7)	4220(4)	151(5)
C(26)	1240(8)	-2195(5)	3618(4)	120(4)
C(27)	777(9)	-380(6)	4156(5)	162(6)
C(8')	4444(6)	4448(4)	2419(3)	78(3)
Si(1')	4911(2)	5503(2)	2636(1)	93(1)
C(21')	6650(8)	5421(7)	2512(5)	143(5)
C(22')	4175(10)	6693(6)	2202(5)	166(7)
C(23')	4358(10)	5449(7)	3563(4)	144(6)
C(9')	1161(6)	5345(4)	2313(3)	86(3)
Si(2')	790(2)	6017(1)	1462(1)	79(1)
C(25')	-358(8)	7178(5)	1512(4)	136(5)
C(26')	2247(7)	6322(5)	895(3)	97(3)
C(27')	49(8)	5234(7)	1103(4)	131(5)

2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-3,7-diphenyl-4,4,8,8-tetrakis(trimethylsilyl)methyl-1,5,2λ⁴,6λ⁴,3,7,4λ⁴,8λ⁴-dioxadithiadiazadiindocan (3e): Schmp. 108–110°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1247 cm⁻¹ sst, 1217 st, 967 st, 853 sst, 827 sst, 750 st, 722 st, 679 st. – ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = 0.00–0.04 (m, 8H, CH₂), 0.14–0.45 (m, 36H, Me₃Si), 1.02–1.23 (m, 18H, *t*Bu), 6.35–7.15 (m, 10H, Ph). – EI-MS: *m/z* (%) = 485 (6) [M/2], 289 (100) [(Me₃SiCH₂)₂In].

C₃₆H₇₂In₂N₂O₂S₂Si₄ (971.1) Ber. C 44.52 H 7.47 S 6.60
Gef. C 44.7 H 7.6 S 6.4

3,7-Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4,4,8,8-tetrakis(trimethylsilyl)methyl-1,5,2λ⁴,6λ⁴,3,7,4λ⁴,8λ⁴-dioxadithiadiazadiindocan (3f): Schmp. 118°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1367 cm⁻¹ sst, 1276 sst, 1178 st, 1139 sst, 848 st, 827 sst. – ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = –0.42–(–)0.1 (m, 8H, CH₂), 0.08–(+0.4 (m, 36H, Me₃Si), 0.92 (s, 18H, *t*Bu), 7.4–8.0 (m, 6H, Ph). – ¹⁹F-NMR (75.39 MHz, C₆D₆): δ = –62.6–(–)63.2 (m). – ²⁹Si-NMR (49.7 MHz, C₆D₆): δ = 1.4–2.2 (m). – EI-MS: *m/z* (%) = 621 (90) [M/2], 289 (100) [Me₃SiCH₂)₂In].

C₄₀H₆₈F₁₂In₂N₂O₂S₂Si₄ (1243.2) Ber. C 38.64 H 5.51
Gef. C 38.8 H 5.6

Tab. 7. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3d**

Ga–N	201.6 (3)	Ga–O'	199.1 (3)
Ga–C(8)	196.7 (6)	Ga–C(9)	196.1 (7)
N–S	162.0 (4)	N–C(1)	142.6 (8)
S–O	155.0 (3)	S–C(7)	187.2 (5)
O–Ga'	199.4 (4)	Ga'–N'	200.8 (3)
Ga'–C(8')	195.4 (6)	Ga'–C(9')	194.5 (6)
N'–S'	161.9 (4)	N'–C(1')	143.7 (6)
S'–O'	154.6 (4)	S'–C(7')	185.5 (5)
N–Ga–O'	99.2(1)	N–Ga–C(8)	108.4(2)
O'–Ga–C(8)	105.7(2)	N–Ga–C(9)	106.3(2)
O'–Ga–C(9)	104.7(2)	C(8)–Ga–C(9)	128.7(2)
Ga–N–S	118.4(3)	Ga–N–C(1)	119.4(3)
S–N–C(1)	121.2(3)	N–S–O	110.8(2)
N–S–C(7)	108.6(3)	O–S–C(7)	101.0(2)
S–O–Ga'	121.7(2)	O–Ga'–N'	98.3(2)
O–Ga'–C(8')	104.0(2)	N'–Ga'–C(8')	109.5(2)
O–Ga'–C(9')	105.1(2)	N'–Ga'–C(9')	107.0(2)
C(8')–Ga'–C(9')	128.7(3)	Ga'–N'–S'	118.0(2)
Ga'–N'–C(1')	118.3(3)	S'–N'–C(1')	121.0(3)
N'–S'–O'	110.5(2)	N'–S'–C(7')	108.0(2)
O'–S'–C(7')	101.2(2)	Ga–O'–S'	123.7(2)
N–C(1)–C(2)	122.8(5)	N–C(1)–C(6)	117.8(5)
Ga–C(8)–Si(1)	120.2(4)	Ga–C(9)–Si(2)	122.6(4)
Ga'–C(8')–Si(1')	122.9(3)	Ga'–C(9')–Si(2')	122.0(3)

Röntgenstrukturanalyse von 3a, c, d: Die Röntgenintensitäten wurden mit einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung bis 2 Θ_{\max} = 45° gemessen. Eine semiempirische Absorptionskorrektur durch azimutale Abtastung wurde bei **3c** und **3d**

durchgeführt. Die max./min. Transmission beträgt bei **3c** 0.7/–0.62 eÅ⁻³ und bei **3d** 0.38/–0.34 eÅ⁻³. Strukturlösung durch Schwereatommethode, anschließend anisotrope Least-Squares-Verfeinerung aller Nichtwasserstoff-Atome, H-Atome mit Riding-Modell. Bei **3a** und **3c** mußte für fehlgeordnete Fluor-Atome ein Split-Modell verwendet werden (50%). Die symmetrieunabhängigen Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$ wurden für die Verfeinerung verwendet.

Die kristallographischen Daten der Verbindungen **3a, c, d** sind in Tab. 1, Atomkoordinaten in Tab. 2, 4 und 6, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tab. 3, 5 und 7 aufgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55208, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1a: 133497-26-4 / **1b:** 133497-27-5 / **2a:** 75-24-1 / **2b:** 1445-79-0 / **2c:** 72708-53-3 / **2d:** 69833-15-4 / **3a:** 133497-28-6 / **3b:** 133497-29-7 / **3c:** 133497-30-0 / **3d:** 133497-31-1 / **3e:** 133497-32-2 / **3f:** 133497-33-3 / *N*-Sulfinyl-3,5-bis(trifluormethyl)anilin: 133497-25-3

- D. M. Blake, J. R. Reynolds, *J. Organomet. Chem.* **113** (1976) 391.
- J. D. Wilkins *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38** (1976) 673.
- R. Meij, D. J. Stufkens, K. Vrieze, E. Roosendaal, H. Schenk, *J. Organomet. Chem.* **155** (1978) 323.
- R. Meij, D. J. Stufkens, K. Vrieze, W. van Gerresheim, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* **164** (1979) 353.
- G. La Monica, M. Pizzotti, S. Cenini, *Gazz. Chim. Ital.* **108** (1978) 611.
- H. C. Ashton, A. R. Maning, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1440.
- D. Walther, C. Pfützenreuther, *Z. Chem.* **17** (1977) 426.
- T. Chivers, C. Lensink, J. F. Richardson, *J. Organomet. Chem.* **325** (1987) 169.
- T. Chivers, K. S. Dhathathreyan, C. Lensink, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1570.
- H. W. Roesky, K. K. Panday, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2271.
- R. Short, M. B. Hursthouse, T. G. Purcell, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 407.
- H. Plenio, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1483; M. Herberhold, F. Neumann, G. Süß-Fink, U. Thewalt, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 3612.
- I. P. Parkin, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Polyhedron* **8** (1989) 835.
- J. M. Klerks, R. van Vliet, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **214** (1981) 1.
- D. Klamann, C. Sass, M. Zelenka, *Chem. Ber.* **92** (1959) 1910.
- F. Gerstner, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **197** (1980) 135–146.
- O. T. Beachley, Jr., R. G. Simmons, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1021.
- O. T. Beachley, Jr., R. N. Rusinko, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1966.
- U. Dembowski, *Dissertation*, Universität Göttingen, 1991.

[88/91]