

*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  $(\text{MeSi})_2(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{H}_2$  ( $\text{LH}_2$ ) through formal substitution of the hydrogen atoms by the metallic elements.  $\text{LAlMe}$ ,  $\text{LAlCl}$ ,  $\text{LGaCl}$ ,  $\text{LInCl}$  as well as the side product  $\text{L(H)InCl}_2$  are obtained in high yields. X-ray structure determinations confirm the molecules  $\text{LAlMe}$  and  $\text{L(H)InCl}_2$  to be polycyclic and the metallic atoms to be four-coordinated by intramolecular nitrogen donors. When  $\text{LAlCl}$ ,  $\text{LGaCl}$  and  $\text{LInCl}$  are reduced by sodium naphthalene, in the two latter cases the formation of  $\text{LGa-GaL}$  and  $\text{LIn-InL}$  is observed. An X-ray structure determination of  $\text{LIn-InL}$  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).  $\text{LGa-GaL}$  and  $\text{LIn-InL}$  can be considered as the first amides of  $\text{Ga}^{\text{II}}$  and  $\text{In}^{\text{II}}$ .

### Zusammenfassung

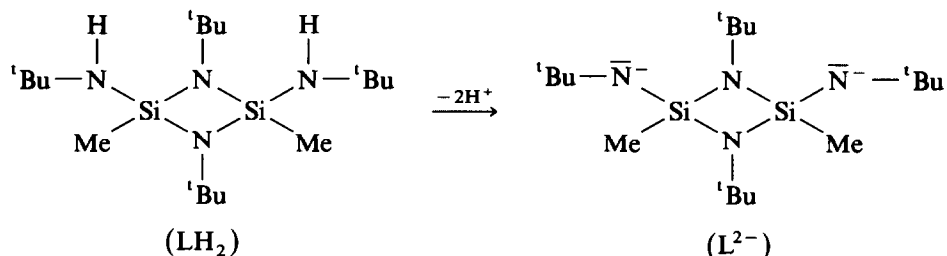
Durch Substitution der Wasserstoffatome lassen sich die Elemente Al, Ga und In leicht in das cyclischen Silazan  $(\text{MeSi})_2(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{H}_2$  ( $\text{LH}_2$ ) einbauen. So erhält man in hohen Ausbeuten  $\text{LAlMe}$ ,  $\text{LAlCl}$ ,  $\text{LGaCl}$ ,  $\text{LInCl}$  und das Nebenprodukt  $\text{L(H)InCl}_2$ . Röntgenstrukturanalysen belegen die polycyclische Struktur der Moleküle  $\text{LAlMe}$  und  $\text{L(H)InCl}_2$ , wobei die metallischen Elemente durch intramolekulare Stickstoff-Donoren eine Vierfachkoordination erreichen. Bei der Reduktion von  $\text{LAlCl}$ ,  $\text{LGaCl}$  und  $\text{LInCl}$  mit Naphthalin-Natrium entstehen in den beiden letzteren Fällen die Verbindungen  $\text{LGa-GaL}$  und  $\text{LIn-InL}$ . Die Röntgenstrukturanalyse von  $\text{LIn-InL}$  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).  $\text{LGa-GaL}$  und  $\text{LIn-InL}$  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.

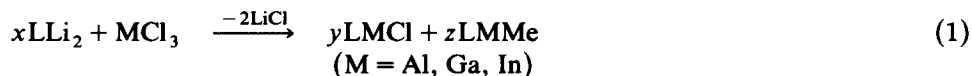
Literaturübersichten zu erkennen ist, gibt es keine gesicherten strukturchemischen Beweise für die Existenz von Aluminium(II)-, Gallium(II)- oder Indium(II)-Verbindungen, die ausschließlich Stickstoffliganden am Metall besitzen. Es schien uns daher lohnend, gezielt nach derartigen Molekülen zu suchen. 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.  $\text{L}^{2-}$  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 $\text{Al}^{\text{III}}$ -, $\text{Ga}^{\text{III}}$ - und $\text{In}^{\text{III}}$ -Amide

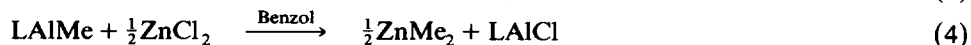
In Analogie zur Synthese von  $\text{LGaMe}$  und  $\text{LInMe}$  [7] sollten sich  $\text{LAlCl}$ ,  $\text{LGaCl}$  und  $\text{LInCl}$  durch Umsetzung der Elementtrichloride mit dem Dilithiumsalz  $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{Li}_2$  ( $\text{LLi}_2$ ) darstellen lassen.



Wie jedoch Gl. 1 anzeigt, entsteht bei dieser Reaktion ein nicht auftrennbares Produktgemisch, das neben der erwarteten Chlorverbindung  $\text{LMCl}$  die Methylverbindung  $\text{LMMe}$  enthält. Offenbar fungiert hier  $\text{LLi}_2$  über die Methylsilylgruppe als Alkylierungsmittel [8]. Man muß daher alternative Syntheseverfahren zur Gewinnung der reinen Chlorverbindungen benützen oder geeignetere Reaktionsbedingungen finden. Zur Darstellung von  $\text{LAlCl}$  geht dies relativ einfach, indem man die Reaktion bei  $-78^\circ\text{C}$  durchführt.



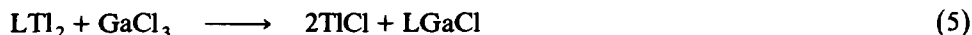
$\text{LAlCl}$  entsteht hierbei in etwa 80% Ausbeute und läßt sich durch Sublimation einfach isolieren. Noch eleganter ist das Syntheseverfahren (Gl. 3, 4), das über  $\text{LAlMe}$  als Zwischenverbindung verläuft.



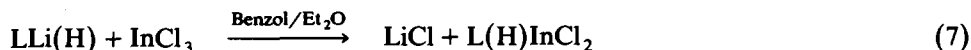
Sowohl  $\text{LAlMe}$  als auch  $\text{LAlCl}$  werden in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, wobei das nach Gl. 4 entstehende Zinkdimethyl zusammen mit dem Lösungsmittel als flüchtige Komponente leicht abgetrennt werden kann.

Für die Synthese von  $\text{LGaCl}$  und  $\text{LInCl}$  fanden wir als geeignetstes Verfahren die Umsetzung von Galliumtrichlorid mit der Dithalliumverbindung  $\text{LTl}_2$  [4] (Gl. 5)

bzw. die Umsetzung des Lithiumsalzes  $\text{LLi}_2$  mit Indiumtrichlorid in einer Diethylether/Benzol-Mischung (Gl. 6).



Bei letzterer Reaktion sollte man reines  $\text{LLi}_2$  verwenden (Darstellung siehe [4]). Isoliert man die Zwischenstufe  $\text{LLi}_2$  nicht, so kann bei unvollständiger Substitution der Wasserstoffatome in  $\text{LH}_2$  durch Lithium auch  $\text{LLi(H)}$  entstehen, was sich dann zu  $\text{L(H)InCl}_2$  weiter umsetzt (Gl. 7).



Die neu synthetisierten Verbindungen  $\text{LAlMe}$ ,  $\text{LAlCl}$ ,  $\text{LGaCl}$ ,  $\text{LInCl}$  und  $\text{L(H)InCl}_2$  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 ( $\text{LGaCl}$ ,  $\text{LInCl}$ ), während in der zweiten drei Signale auftreten ( $\text{LAlMe}$ ,  $\text{LAlCl}$ ,  $\text{L(H)InCl}_2$ ). 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  $\text{Si}_2\text{N}_2$ -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  $\text{LAlMe}$  oder  $\text{LAlCl}$ ), so ist diese Bewegung gegenüber der  $^1\text{H-NMR}$ -Frequenz langsam und man findet die erwarteten drei Signale, während bei niedriger Lewis-Acidität ( $\text{LGaCl}$  bzw.  $\text{LInCl}$ ) der "Stickstoffaustausch" am Metall schneller vonstatten geht. Bei  $\text{L(H)InCl}_2$  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  $\text{LAlMe}$  und  $\text{L(H)InCl}_2$  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  $\text{LMCl}$  zu knüpfen. Als Reduktionsmittel hat sich hierbei Naphthalinatrium [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  $\text{AlCl}_3$  mit Naphthalinnatrium entsteht ein Produktgemisch, das wir bisher noch nicht aufarbeiten konnten.

Die  $^1\text{H}$ -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 $\text{L(H)InCl}_2$

In Tabelle 1 sind als Ergebnisse von Röntgenstrukturuntersuchungen die Kristall- und Strukturdaten der Verbindungen LIn–InL und  $\text{L(H)InCl}_2$  enthalten. Von

Tabelle 1

Kristall- und Strukturdaten von LIn–InL und  $\text{L(H)InCl}_2$ 

	LIn–InL	$\text{L(H)InCl}_2$
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)
$\beta$ (°)	91.48(8)	109.23(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2536	5553
Zahl der Formeleinheiten: $Z$	2	8
$D_x$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.270	1.334
$\mu$ (Mo– $K_\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )	9.92	10.92
Kristallabmessungen (mm)	0.3·0.4·0.2	0.2·0.3·0.4
$\omega/\theta$ -Scan	$3^\circ < 2\theta < 45^\circ$	$3^\circ < 2\theta < 45^\circ$
gemessene Reflexe	3135	3378
Reflexe mit $F_o < 3\sigma$ (bzw. $2\sigma$ )	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

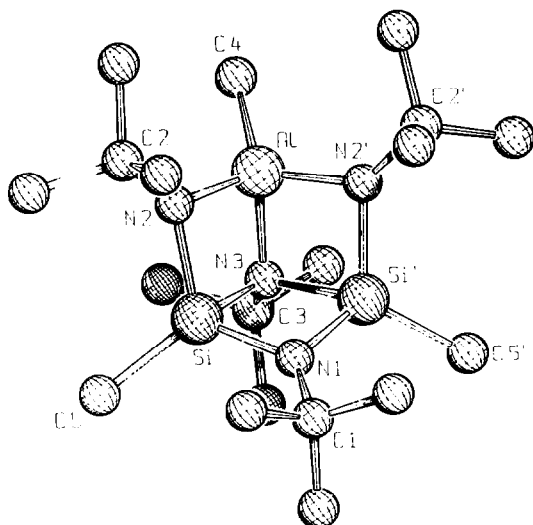


Fig. 1. Ein Modell für LAlMe nach vorläufiger Röntgenstrukturanalyse (siehe auch Text). Die endständigen Kohlenstoffatome sind unbeschriftet.

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,  $\beta$  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.

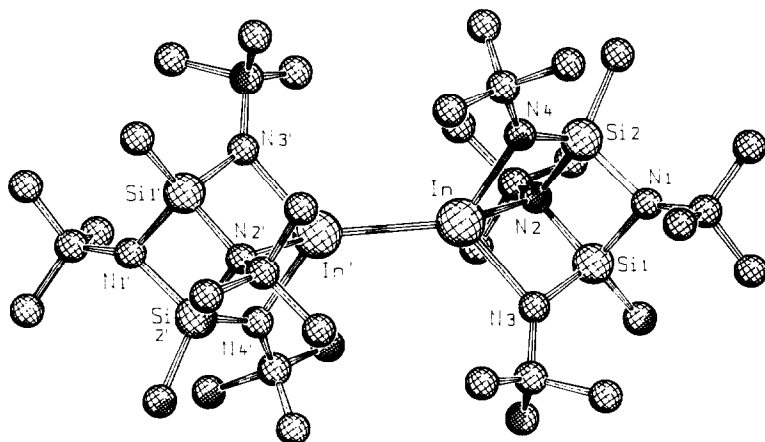


Fig. 2. Zeichnerische Darstellung des Moleküls LiIn-InL, das mit 65% den Hauptteil der Kristallstruktur ausmacht. Die unbeschrifteten Atome sind allesamt Kohlenstoffatome.

Tabelle 3

Ortskoordinaten und der isotope  $B$ -Wert ( $\text{\AA}^2$ ) (berechnet aus  $U_{ij}$  nach Hamilton [16] für die Atome der asymmetrischen Einheit von  $\text{LIn-InL}$  und  $\text{L(H)InCl}_2$  <sup>a</sup>. Bei  $\text{LIn-InL}$  sind in der letzten Spalte zusätzlich die Besetzungszahlen angegeben, soweit sie nicht 1.0 sind

Atom	x	y	z	B	Besetzung
<b>LIn-InL</b>					
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)	
<b>L(H)InCl<sub>2</sub></b>					
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)	

<sup>a</sup> 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  $\sigma$ -Bindung (2.768(1) Å) miteinander verbunden und besitzen zusätzlich zwei kürzere Bindungen zu den Atomen N(3) und N(4)

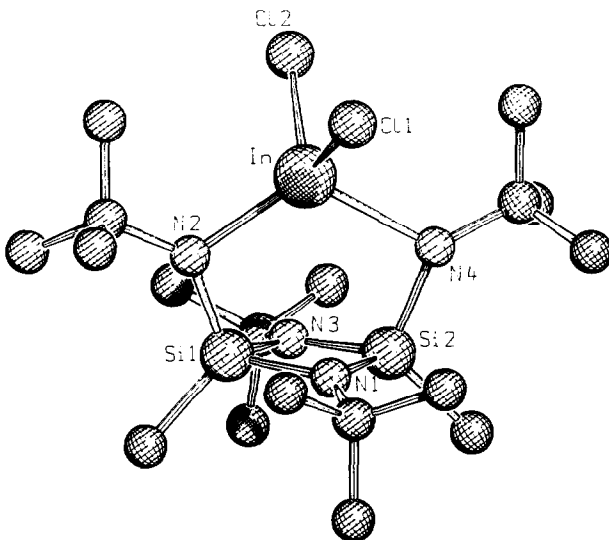


Fig. 3. Zeichnerische Wiedergabe des Moleküls  $L(H)InCl_2$ . Die unbeschrifteten Kugeln geben die Lagen der Kohlenstoffatome wieder. Das am Stickstoffatom N(4) befindliche Wasserstoffatom wurde in der Strukturanalyse nicht gefunden und ist daher auch in der Abbildung nicht enthalten.



Tabelle 4

Einige ausgewählte Bindungslängen (Å) und -Winkel (°) von  $\text{LiIn-InLi}$ 

$\text{Si}(1) \cdots \text{In}$	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  $0.06 \text{ \AA}$  kürzer, obwohl die Indiumatome höher koordiniert sind ( $\text{KZ} = 4$  gegenüber 3). Die Winkelsumme um das Indium mit den Atomen  $\text{In}'$ ,  $\text{N}(3)$  und  $\text{N}(4)$  beträgt  $357.9^\circ$ , was unter Vernachlässigung von  $\text{N}(2)$  eine nahezu planare, verzerrt trigonale Koordination des Metallatoms bedingt. Wie im Bis(trimethylsilyl)methylderivat des

Düindans 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 N(2). Der Bindungslängenunterschied im Vergleich zu In-N(3) bzw. In-N(4) beträgt +0.15 Å und befindet sich im erwarteten Bereich (LGe = N<sup>t</sup>Bu:  $\Delta = +0.156$  Å [6]; LGe = S:  $\Delta = +0.166$  Å [5]). Die Koordinationszahl am Indiumatom ist demnach am besten mit 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 "Organyldüindan" kürzere In-In-Abstand ist mit den elektronegativeren Liganden zu erklären, wie überhaupt auffällt, daß dieser Abstand mit dem im In<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>I · 2tmeda (2.775(2) Å) [11] nahezu identisch ist. Die koplanare Anordnung der In, N(3),N(4)-Ebene mit der inversionssymmetrischen könnte ihre Ursache auch in der Ausrichtung der tert-Butylgruppen haben, die bei Betrachtung des Moleküls längs der 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 (Å) und -Winkel (°) von L(H)InCl<sub>2</sub>

Cl(2)-In	2.360(2)	Cl(1)-In	2.380(2)
N(4)-In	2.289(6)	N(2)-In	2.105(5)
N(1)-Si(1)	1.755(4)	Si(2) ··· Si(1)	2.524(2)
N(3)-Si(1)	1.754(4)	N(2)-Si(1)	1.685(5)
N(1)-Si(2)	1.708(4)	C(5)-Si(1)	1.849(6)
N(4)-Si(2)	1.801(6)	N(3)-Si(2)	1.709(4)
C(1)-N(1)	1.477(6)	C(6)-Si(2)	1.853(6)
C(12)-C(1)	1.509(8)	C(11)-C(1)	1.537(8)
C(2)-N(2)	1.482(8)	C(13)-C(1)	1.536(9)
C(4)-N(4)	1.482(8)	C(3)-N(3)	1.491(6)
C(22)-C(2)	1.48(1)	C(21)-C(2)	1.46(1)
C(31)-C(3)	1.50(1)	C(23)-C(2)	1.50(1)
C(33)-C(3)	1.502(9)	C(32)-C(3)	1.524(9)
C(42)-C(4)	1.50(1)	C(41)-C(4)	1.52(1)
		C(43)-C(4)	1.44(1)
Cl(2)-In-Cl(1)	109.6(1)	N(2)-In-Cl(2)	114.1(1)
N(2)-In-Cl(1)	111.2(1)	N(4)-In-Cl(1)	97.4(2)
N(4)-In-Cl(2)	105.9(2)	N(4)-In-N(2)	117.2(2)
N(3)-Si(1)-N(1)	84.8(2)	N(2)-Si(1)-N(1)	109.5(2)
C(5)-Si(1)-N(1)	116.2(3)	N(3)-Si(1)-N(2)	107.8(2)
C(5)-Si(1)-N(3)	116.9(3)	C(5)-Si(1)-N(2)	117.0(3)
N(4)-Si(2)-N(3)	109.6(3)	N(3)-Si(2)-N(1)	87.7(2)
C(6)-Si(2)-N(1)	119.6(3)	N(4)-Si(2)-N(1)	100.9(3)
C(6)-Si(2)-N(4)	114.7(3)	C(6)-Si(2)-N(3)	120.2(3)
C(1)-N(1)-Si(1)	131.3(3)	Si(2)-N(1)-Si(1)	93.6(2)
Si(1)-N(2)-In	102.2(2)	C(1)-N(1)-Si(2)	134.1(4)
C(2)-N(2)-Si(1)	136.0(4)	C(2)-N(2)-In	121.7(4)
C(3)-N(3)-Si(1)	131.0(4)	Si(2)-N(3)-Si(1)	93.6(2)
Si(2)-N(4)-In	98.6(3)	C(3)-N(3)-Si(2)	134.3(4)
C(4)-N(4)-Si(2)	131.9(5)	C(4)-N(4)-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  $357.5^\circ$ ! 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  $334.9^\circ$ , was sehr nahe an der entsprechenden Winkelsumme der Atome  $C, Cl(1), Cl(2)$  im tert-Butylaminaddukt ( $336.2^\circ$ ) 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  $\delta$ -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 $\lambda^4$ -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 $\lambda^4$ -aluminatricyclo[3.1.1.0<sup>3,7</sup>]heptan (LAlCl)*

(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 $\lambda^3$ ,6 $\lambda^3$ -dilithiapentacyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>]octan (LLi<sub>2</sub>) [4] in 10 ml Hexan tropft man bei  $-78^\circ\text{C}$  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 LAlCl.

(b) 215 mg (0.52 mmol) LAlMe (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 LAlMe quantitativ zu LAlCl umgesetzt (<sup>1</sup>H-NMR). Flüchtliges Benzol und Zinkdimethyl werden im Vakuum entfernt und der Rückstand bei  $120^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr sublimiert. Ausbeute an LAlCl: 187 mg (83%). Analyse von LAlCl: Gef.: Al, 6.30; Cl, 8.3. C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>AlClN<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (433.17) ber.: Al, 6.23; Cl, 8.18%. <sup>1</sup>H-NMR (Benzol): 0.58(s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 9H, C-CH<sub>3</sub>), 1.25(s, 9H, C-CH<sub>3</sub>), 1.40(s, 18H, C-CH<sub>3</sub>) ppm.

*2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-1,5-dimethyl-3-chloro-2,4,6-triaza-7-azonia-1,5-disila-3 $\lambda^4$ -galliatricyclo[3.1.1.0<sup>3,7</sup>]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 $\lambda^3$ ,6 $\lambda^3$ -dithallapentacyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>]octan (LTI<sub>2</sub>) [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  $217^\circ\text{C}$  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. C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>ClGa<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (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  $m/z = 463$  (C<sub>18</sub>H<sub>42</sub><sup>37</sup>Cl<sup>71</sup>Ga<sub>3</sub><sup>28</sup>Si<sub>2</sub>, M - CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (Benzol): 0.56 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 18H, C-CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 18H, C-CH<sub>3</sub>) ppm.

*2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-1,5-dimethyl-3-chloro-2,4,6-triaza-7-azonia-1,5-disila-3 $\lambda^4$ -indatricyclo[3.1.1.0<sup>3,7</sup>]heptan (LInCl)*

Eine Lösung von 2.21 g (5.74 mmol) der Dilithiumverbindung LLi<sub>2</sub> [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 LInCl, das sich bei  $153^\circ\text{C}$  zersetzt. Analyse von LInCl: Gef.: C, 41.45; H, 8.13; Cl, 6.88; In, 21.82; N, 10.78. C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>ClInN<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (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. (C<sub>18</sub>H<sub>42</sub><sup>37</sup>Cl<sup>115</sup>InN<sub>4</sub><sup>28</sup>Si<sub>2</sub>, M - CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (Benzol): 0.53 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 18H, C-CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 18H, C-CH<sub>3</sub>) ppm.

*2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-1,5-dimethyl-3,3-dichloro-2,4,6-triaza-7-azonia-1,5-disila-3 $\lambda^4$ -indabicyclo[3.1.1]heptan (L(H)InCl<sub>2</sub>)*

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)InCl<sub>2</sub>, das zur Reinigung nochmals umkristallisiert wird. Die Ausbeute an farblosem, kristallinem L(H)InCl<sub>2</sub> beträgt 1.67 g (60%). Analyse von L(H)InCl<sub>2</sub>: Gef.: C, 38.95; H, 7.74; In, 20.7. C<sub>18</sub>H<sub>43</sub>Cl<sub>2</sub>InN<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (557.47) ber.: C, 38.78; H, 7.77; In, 20.60%. <sup>1</sup>H-NMR (Benzol): 0.31 (s, 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.52 (s, 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.22 (s, 18H, C-CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 9H, C-CH<sub>3</sub>), 1.51 (s, 9H, C-CH<sub>3</sub>) 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<sup>-3</sup> 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. C<sub>36</sub>H<sub>84</sub>Ga<sub>2</sub>N<sub>8</sub>Si<sub>4</sub> (880.91) ber.: C, 49.09; H, 9.61; Ga, 15.83; N, 12.72%. Massenspektrum (70 eV): Peak höchster Masse: *m/z* = 882 (C<sub>36</sub>H<sub>84</sub><sup>71</sup>Ga<sub>2</sub>N<sub>8</sub><sup>28</sup>Si<sub>4</sub>, *M*). <sup>1</sup>H-NMR (Toluol): 240 K: 0.67, 0.71, 0.72 (3s, insges. 12H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.38, 1.40 (2s, insges. 36H, C-CH<sub>3</sub>), 1.60, 1.62, 1.67 (3s, insges. 36H, C-CH<sub>3</sub>) ppm. 300 K: 0.69 (s, 12H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 36H, C-CH<sub>3</sub>), 1.57 (s, 36H, C-CH<sub>3</sub>) 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. C<sub>36</sub>H<sub>84</sub>In<sub>2</sub>N<sub>8</sub>Si<sub>4</sub> (971.11) ber.: C, 44.53; H, 8.72; In, 23.65; N, 11.54%. Massenspektrum (70 eV): Peak höchster Masse: *m/z* = 970 (C<sub>36</sub>H<sub>84</sub><sup>115</sup>In<sub>2</sub>N<sub>8</sub><sup>28</sup>Si<sub>4</sub>, *M*). <sup>1</sup>H-NMR (Benzol): 0.68 (s, 12H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 36H-C-CH<sub>3</sub>), 1.50 (s, 36H, C-CH<sub>3</sub>) 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.