

Zur Chemie des Tris(trimethylstannyl)amins. Die Kristallstrukturen von $[\text{Me}_3\text{In}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_3]$ und $[\text{RClIn}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2]_2$ mit R = Methyl und Ethyl [☆]

Ralf Hillwig, Klaus Harms, Kurt Dehnicke ^{*}

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg, Deutschland

Eingegangen den 2 Mai 1995

Abstract

The trimethylmetals MMe_3 of Al, Ga, and In react with tris(trimethylstannyl)amine in diethyl ether, forming the donor-acceptor complexes $[\text{Me}_3\text{M}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_3]$, which are characterized by IR spectroscopy. According to the crystal structure analysis of the indium compound the N atom is coordinated by the three Sn atoms and by the indium atom in a distorted tetrahedral fashion. The bond lengths are Sn–N 210.2 pm and In–N 239 pm. $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ reacts with R_2InCl (R = Me, Et) under cleavage of SnMe_4 and formation of the centrosymmetric dimeric complexes $[\text{RClIn}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2]_2$ with In–N distances of 219.5 pm.

Zusammenfassung

Die Trimethylmetalle MMe_3 von Al, Ga und In reagieren mit Tris(trimethylstannyl)amin in Diethylether unter Bildung der Donor-Akzeptorkomplexe $[\text{Me}_3\text{M}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_3]$, die IR-spektroskopisch charakterisiert werden. Nach der Kristallstrukturanalyse der Indiumverbindung ist das N-Atom verzerrt tetraedrisch von den drei Sn-Atomen und dem Indium-Atom koordiniert mit Bindungslängen Sn–N von 210.2 pm und In–N von 239 pm. Mit R_2InCl (R = Me, Et) reagiert $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ unter Abspaltung von SnMe_4 und Bildung der zentrosymmetrischen dimeren Komplexe $[\text{RClIn}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2]_2$ mit In–N-Abständen von 219.5 pm.

Keywords: Reaction of Tris(trimethylstannyl)amine; Synthesis; IR spectrum; Crystal structure

1. Einleitung

Trimethylsilvl-substituierte Amide, Imide und Nitride sind seit langem erfolgreich erprobte Reagentien zur Synthese von zahlreichen Derivaten entsprechend substituierter Haupt- und Nebengruppenelemente [1,2]. Demgegenüber haben die meist reaktionfähigeren Trimethylstannyl-Stickstoffverbindungen erst in den letzten Jahre größere Bedeutung erlangt. So reagiert zum Beispiel $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ mit dem relativ reaktionsträgen Me_2SnCl_2 bereits bei 0°C unter Bildung von $[\text{ClMe}_2\text{Sn}]_3\text{N}$ [3], während mit Cp^*TaCl_4 das cyclische Nitridderivat $[\text{Cp}^*\text{TaNCl}]_3$ entsteht [4]. Man kann annehmen, daß bei den Substitutionsreaktionen des

Tris(trimethylstannyl)amins mit Lewis-sauren Reaktionspartnern zunächst Donor–Akzeptorkomplexe gebildet werden, die in einem zweiten Schritt unter Substitution weiterreagieren. Dies wird auch anhand von Reaktionen des Tris(trimethylstannyl)amins vor allem mit Lewis-aciden Bor- und Phosphorverbindungen nahegelegt [5].

Wir beschreiben in dieser Arbeit Donor–Akzeptorkomplexe der Trimethylmetalle von Aluminium, Gallium und Indium mit Tris(trimethylstannyl)amin und zwei Substitutionsprodukte mit Dialkylindiumchlorid.

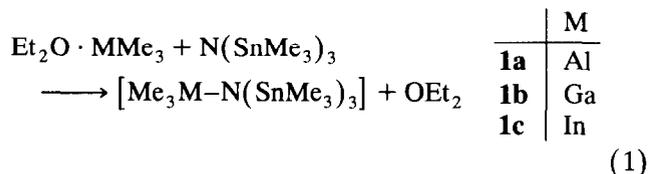
2. Ergebnisse

Tris(trimethylstannyl)amin, das im festen Zustand nach dem IR-Spektrum pyramidal ist [6] und nach Elektronenbeugungsexperimenten in der Gasphase planare Struktur hat [7], reagiert mit den Diethyletheraten der

[☆] Herrn Prof. H. Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

^{*} Corresponding author.

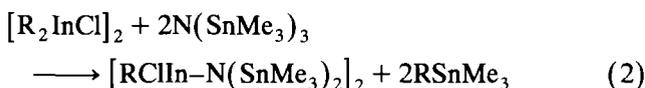
Trimethylmetalle MMe_3 ($M = Al, Ga, In$) in Diethylether unter Bildung der Donor–Akzeptorkomplexe **1a–1c**:



Die Komplexe bilden weiße, feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Kristallpulver, die sich etwas in Diethylether lösen. Einkristalle lassen sich durch langsames Abkühlen der gesättigten Lösungen erhalten. Ihre Thermolyse im Vakuum, die wir bis 350°C verfolgt haben, verläuft uneinheitlich, hauptsächlich unter Abspaltung von $SnMe_4$, jedoch haben wir bis jetzt keine reinen Nitridphasen MN erhalten können.

Tabelle 1 enthält die Bandenmaxima der IR-Spektren von **1a–1c** im Bereich von 1200 bis 100 cm^{-1} mit den Zuordnungsvorschlägen. Diese stützen sich auf den Vergleich mit den IR-Spektren vor allem der Trimethylamin-Komplexe Me_3M-NMe_3 [8,9], sowie mit dem IR-Spektrum von $N(SnMe_3)_3$ [6]. Es fällt auf, daß das IR-Spektrum von **1a** weniger Banden enthält als die von **1b** und **1c**, was ein Hinweis auf eine höhere Symmetrie der Aluminiumverbindung sein kann. Die Banden, die von den inneren Schwingungen des $-N(SnMe_3)_3$ -Fragments herrühren, sind in allen Komplexen nahezu lagekonstant. Einen deutlichen Frequenzgang weist naturgemäß die $M-N$ -Valenzschwingungsbande auf, die sich von 303 cm^{-1} in **1a** über 289 cm^{-1} in **1b** nach 238 cm^{-1} in **1c** verschiebt. In den Spektren der Addukte Me_3M-NMe_3 wird diese Bande durchweg kürzerwellig zugeordnet, z.B. mit 460 cm^{-1} im Indiumkomplex [9], doch müssen in den Stannylkomplexen die höheren Schwingungsmassen berücksichtigt werden.

Die Reaktion von Tris(trimethylstannyl)amin mit den Diorganoindiumchloriden R_2InCl ($R = CH_3, Et$) verläuft in Diethylether bei 20°C im Gegensatz zu Reaktion (1) unter Abspaltung von Zinntetraalkyl und Bildung der dimeren Substitutionsprodukte **2a** ($R = CH_3$) und **2b** ($R = C_2H_5$):



Gleichwohl nehmen wir für den Ablauf dieser Reaktion die primäre Bildung von Donor–Akzeptorkomplexen an, die aber in diesen Fällen nicht stabil sind. Die Komplexe **2a** und **2b** haben eine deutlich geringere Löslichkeit in Diethylether als die Addukte **1a–1c**, so daß die Hauptmenge als weiße, feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Niederschläge isoliert werden können. Abkühlen gesättigter Lösungen in Diethylether führt zu farblosen Einkristallen.

In den IR-Spektren sind die Frequenzlagen der

$N(SnMe_3)_2$ -Einheiten ähnlich denen der Spektren von **1a–1c**. Die $In-Cl$ -Valenzschwingung finden wir im Spektrum von **2a** als mittelstarke Bande bei 291 cm^{-1} , in dem von **2b** bei 287 cm^{-1} , was den Erwartungen für terminale $In-Cl$ -Bindungen entspricht [8,9]. Vollständige IR-Spektren siehe Lit. [10].

3. Kristallstrukturen

Tabelle 2 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturösungen, die Tabellen 3 und 4 die Bindungslängen- und -winkel, die Tabellen 5 bis 7 die Atomkoordinaten. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58954 angefordert werden.

3.1. $[Me_3In-N(SnMe_3)_3]$ (**1c**)

1c hat die in Fig. 1 wiedergegebene monomere Molekülstruktur, in der das N-Atom verzerrt tetraedrisch von den drei Zinnatomen und dem Indiumatom umgeben ist. Die Position des Indiumatoms läßt sich trotz des praktisch gleichen Streuvermögens von In und Sn zweifelsfrei anhand der relativ langen $In-N$ -Bindung von 239 pm festlegen. Demgegenüber sind die $Sn-N$ -Bindungen mit 210.2 pm deutlich kürzer. Wie

Tabelle 1
IR-Spektren der Tris(trimethylstannyl)amin-Komplexe $[Me_3M-N(SnMe_3)_3]$ mit $M = Al$ (**1a**), Ga (**1b**) und In (**1c**)

1a		1b		1c		Zuordnung
cm^{-1}	Int. ^a	cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	
146	m	141	sst	143	st	δSnC_3
222	m	205	m	135	Sch	ρMC_3
235	Sch	228	Sch			
303	m	289	st	238	m	$\nu M-N$
397	m-st	397	m, br	385	m, br	$\delta NSnC$
		421	Sch	433	ss	$\nu_{as} InC_3$
				451	st	
				461	Sch	
475	m					$\delta AlCl_3$
		504	ss	507	m	$\nu_s SnC_3$
527	st	526	sst	528	sst	$\nu_{as} SnC_3$
		571	s-m			$\nu_{as} GaC_3$
				570	s	
		622	s-m	616	ss	
(733)		651	m	599	s	$\rho CH_3(M)$
		674	ss	679	m	
733	sst	734	sst	732	sst	$\nu_{as} NSn_3$
766	sst	768	sst	766	sst	$\rho CH_3(Sn)$
				975	ss	
		1043	ss	1027	s	
1116	s	1116	ss	1123	s	
				1155	s	δCH_3
1189	m	1197	m	1192	m	

^a Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit.

Tabelle 2
Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturlösungen

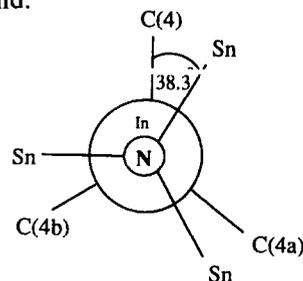
	1c	2a	2b
Gitterkonstanten	$a = b =$ $c = 1305.7(1)$ pm	$a = 1010.4(2),$ $b = 976.9(2),$ $c = 1560.3(4)$ pm $\beta = 94.28(2)^\circ$	$a = 1126.2(1),$ $b = 993.1(2),$ $c = 1460.3(1)$ pm $\beta = 94.71(1)^\circ$
Zellvolumen	2226.0(3) Å ³	1535.8(6) Å ³	1627.7(4) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4	2	2
Dichte (berechnet)	1.985 g cm ⁻³	2.192 g cm ⁻³	2.126 g cm ⁻³
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $P2_13$	monoklin, $P2_1/n$	monoklin, $P2_1/n$
Meßgerät	Enraf-Nonius CAD4	Siemens P4	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	Mo-K α	Mo-K α	Mo-K α
Meßtemperatur	213 K	223 K	193 K
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25	25	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$\theta = 2.7\text{--}22.0^\circ,$ ω -scans	$\theta = 2.3\text{--}30.0^\circ,$ ω -scans	$\theta = 2.5\text{--}26.5^\circ,$ ω -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	1583	5268	3525
Zahl der unabhängigen Reflexe	533 [$R_{\text{int}} = 0.0758$]	4160 [$R_{\text{int}} = 0.0304$]	3352 [$R_{\text{int}} = 0.0293$]
Zahl der beobachteten Reflexe	497 mit $I > 2\sigma(I)$	3534 mit $I > 2\sigma(I)$	3185 mit $I > 2\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur $\mu(\text{Mo-K } \alpha) = 43.38$ cm ⁻¹	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur $\mu(\text{Mo-K } \alpha) = 48.55$ cm ⁻¹	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur $\mu(\text{Mo-K } \alpha) = 45.84$ cm ⁻¹
Strukturaufklärung	Patterson-Methoden	Direkte Methoden	Patterson-Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Anzahl der Parameter	57	117	126
Restriktionen	H-Atomlagen isotrop und in berechneten Positionen verfeinert	H-Atomlagen isotrop und in berechneten Positionen verfeinert	H-Atomlagen isotrop und in berechneten Positionen verfeinert
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 [21] SHELXL-93 [21]	SHELXS-86 [21] SHELXL-93 [21]	SHELXS-86 [21] SHELXL-93 [21]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol.C	Internationale Tabellen, Vol.C	Internationale Tabellen, Vol.C
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.053	0.038	0.033
wR_2 (alle Daten)	0.144	0.109	0.097

die Darstellung des Moleküls **1c** in der Newman-Projektion zeigt, befinden sich die Methylgruppen des Me₃In-Fragments nicht in der idealen Lückenposition zu dem

NSn₃-Gerüst, wofür vermutlich Packungsgründe maßgeblich sind:

Tabelle 3
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in [Me₃In-N(SnMe₃)₃] (**1c**)

In–N	239(3)	Sn(1)–C(1)	214(2)
In–C	220(2)	Sn(1)–C(2)	214(2)
Sn–N	210,2(8)	Sn(1)–C(3)	213(2)
C–In–C	113.7(5)	N–Sn(1)–C(1)	107.9(6)
C–In–N	104.8(6)	N–Sn(1)–C(2)	110.5(8)
In–N–Sn(1)	107.1(7)	N–Sn(1)–C(3)	109.6(9)
In–N–Sn(1a)	107.2(7)	C(1)–Sn(1)–C(2)	111.1(8)
In–N–Sn(1b)	107.1(7)	C(1)–Sn(1)–C(3)	108.8(9)
Sn–N–Sn	111.7(6)	C(2)–Sn(1)–C(3)	108.9(10)



In Lösung liegt wahrscheinlich die höher symmetrische Molekülstruktur mit C₃-Symmetrie vor, da im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum in C₆D₆-Lösung nur ein Signal bei 90.31 ppm beobachtet wird.

Die In–N-Bindungslänge in **1c** ist mit 239 pm vergleichbar mit den In–N-Abständen in dem zweikernigen

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in $[\text{CIRInN}(\text{SnMe}_3)_2]_2$ (R = Me, Et)

	$[\text{CMeInN}(\text{SnMe}_3)_2]_2$ (2a)	$[\text{CEtInN}(\text{SnMe}_3)_2]_2$ (2b)
In(1)–N(1)	219.0(4)	219.5(4)
In(1)–N(1a)	219.6(4)	219.6(5)
In(1)–Cl(1)	242.6(2)	243.2(2)
In(1)–C(1)	214.0(6)	213.6(6)
C(1)–C(2)		148.1(10)
Sn(1)–N(1)	211.7(4)	213.5(4)
Sn(2)–N(1)	213.4(4)	210.7(4)
Sn(1)–C(2)	212.9(7)	214.0(7) [C(3)]
Sn(1)–C(3)	214.0(7)	213.4(7) [C(4)]
Sn(1)–C(4)	213.2(8)	212.0(6) [C(5)]
Sn(2)–C(5)	213.6(6)	213.6(7) [C(6)]
Sn(2)–C(6)	212.2(6)	212.7(8) [C(7)]
Sn(2)–C(7)	213.2(6)	213.1(8) [C(8)]
N(1)–In(1)–N(1a)	89.81(14)	89.9(2)
N(1)–In(1)–C(1)	128.3(2)	128.8(2)
N(1a)–In(1)–C(1)	122.9(3)	123.8(2)
N(1)–In(1)–Cl(1)	100.20(11)	100.37(12)
N(1a)–In(1)–Cl(1)	102.01(11)	101.99(12)
C(1)–In(1)–Cl(1)	108.9(3)	107.3(2)
In(1)–N(1)–In(1a)	90.19(14)	90.1(2)
In(1)–N(1)–Sn(1)	113.6(2)	115.8(2)
In(1)–N(1)–Sn(2)	117.1(2)	113.8(2)
In(1)–C(1)–C(2)		114.9(5)
Sn(1)–N(1)–Sn(2)	107.4(2)	107.9(2)
N(1)–Sn(1)–C(2)	114.4(2)	107.7(3) [C(3)]
N(1)–Sn(1)–C(3)	106.9(2)	107.7(2) [C(4)]
N(1)–Sn(1)–C(4)	108.6(3)	109.3(2) [C(5)]
N(1)–Sn(2)–C(5)	108.6(2)	107.3(3) [C(6)]
N(1)–Sn(2)–C(6)	110.3(2)	113.9(2) [C(7)]
N(1)–Sn(2)–C(7)	107.6(2)	109.5(3) [C(8)]
C(2)–Sn(1)–C(3)	103.3(4)	110.5(3) [C(3) ··· C(4)]
C(2)–Sn(1)–C(4)	112.2(4)	105.8(3) [C(3) ··· C(5)]
C(3)–Sn(1)–C(4)	111.3(3)	115.6(3) [C(4) ··· C(5)]
C(5)–Sn(2)–C(6)	106.0(3)	105.1(4) [C(6) ··· C(7)]
C(5)–Sn(2)–C(7)	110.0(3)	110.7(4) [C(6) ··· C(8)]
C(6)–Sn(2)–C(7)	114.2(3)	110.2(3) [C(7) ··· C(8)]

Trimethylindium-Komplex $[\text{Me}_3\text{In}–\text{NHMe}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}–\text{InMe}_3]$ (236.9 pm [11]), während sie in dem sterisch stärker belasteten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Komplex $[\text{Me}_3\text{In}–\text{NH}(\text{CMe}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2]$ mit 250.2 pm bereits deutlich länger ist [11]. Die Sn–N-Bindungs-

Tabelle 5

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **1c** bei -60°C

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sn(1)	7751(1)	1796(1)	1034(1)	23(1)
In(1)	6507(1)	1507(1)	3493(1)	28(1)
N(1)	7563(11)	2563(11)	2437(11)	15(6)
C(4)	7007(19)	-68(18)	3166(20)	39(6)
C(3)	8174(20)	2862(18)	-120(17)	41(7)
C(2)	6355(17)	1058(18)	590(19)	38(6)
C(1)	8960(17)	707(17)	1214(16)	34(6)

U_{eq} -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 6

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å^2) für **2a** bei -50°C

Atom	x	y	z	U_{eq}
In(1)	0.10840(3)	0.11283(3)	0.00936(2)	0.03191(11)
Sn(2)	-0.19521(3)	0.19834(3)	-0.12617(2)	0.03326(11)
Sn(1)	-0.20314(4)	0.20262(4)	0.09294(2)	0.04165(12)
Cl(1)	0.1369(2)	0.1648(2)	0.16164(10)	0.0592(4)
N(1)	-0.1085(4)	0.1119(4)	-0.0095(2)	0.0299(7)
C(1)	0.2466(6)	0.2319(8)	-0.0567(6)	0.067(2)
C(2)	-0.2000(10)	0.0809(10)	0.2062(5)	0.079(3)
C(3)	-0.4100(6)	0.2157(10)	0.0529(5)	0.066(2)
C(4)	-0.1196(9)	0.4005(7)	0.1173(5)	0.070(2)
C(5)	-0.2336(8)	0.4102(7)	-0.1049(5)	0.058(2)
C(6)	-0.0584(6)	0.1916(8)	-0.2229(4)	0.054(2)
C(7)	-0.3767(6)	0.0928(7)	-0.1587(4)	0.0499(13)

U_{eq} -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

abstände in **1c** werden im Vergleich zur Gasphasen-Struktur von $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ [7] erwartungsgemäß etwas verlängert, und zwar von 204.1 pm nach 210.2 pm. Damit liegen sie außerhalb der Sn–N-Abstände von Komplexen, für die Sn–N- π -Bindungsanteile diskutiert werden, wie in $[\text{CMe}_2\text{Sn}]_3\text{N}$ mit 199 pm [3]. Dagegen sind die Sn–C-Bindungen mit 212 pm in **1c** geringfügig kürzer als in $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ mit 216.4 pm [7].

3.2. $[\text{CIRInN}(\text{SnMe}_3)_2]_2$ mit R = CH_3 (**2a**) und R = C_2H_5 (**2b**)

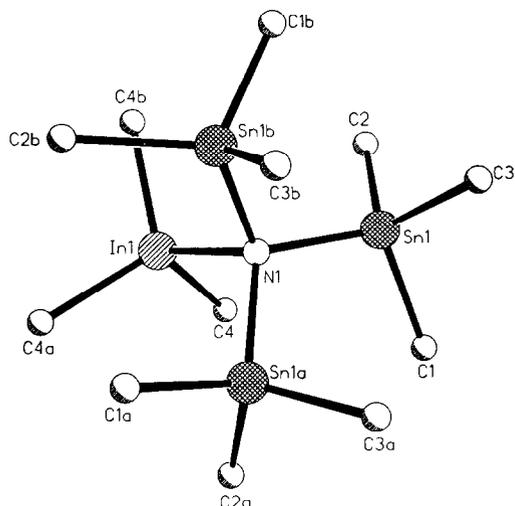
Die Komplexe **2a** und **2b** haben die in den Figuren 2 und 3 wiedergegebenen dimeren zentrosymmetrischen Molekülstrukturen, in denen die Indiumatome nahezu quadratisch über die N-Atome der $\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ -Reste verknüpft sind. Der Ersatz der Methylgruppe in **2a** durch die Ethylgruppe in **2b** hat nur einen marginalen Einfluß auf die Bindungsparameter (siehe Tab. 4). Die

Tabelle 7

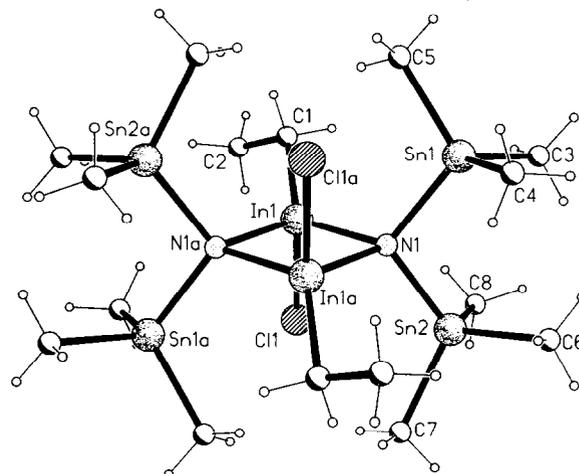
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å^2) für **2b** bei -80°C

Atom	x	y	z	U_{eq}
In(1)	0.59571(3)	0.11311(4)	0.00676(2)	0.02049(13)
Sn(1)	0.30982(3)	0.19890(4)	-0.11813(3)	0.02514(13)
Sn(2)	0.32897(4)	0.18816(4)	0.11739(3)	0.02961(14)
Cl(1)	0.64198(14)	0.1537(2)	0.17003(10)	0.0383(4)
N(1)	0.4004(4)	0.1077(5)	0.0002(3)	0.0206(9)
C(1)	0.7084(6)	0.2411(7)	-0.0656(5)	0.042(2)
C(2)	0.8336(7)	0.2481(12)	-0.0259(7)	0.075(3)
C(3)	0.2794(8)	0.4057(8)	-0.0860(6)	0.052(2)
C(4)	0.1447(6)	0.0957(8)	-0.1465(5)	0.0383(15)
C(5)	0.4239(6)	0.2008(8)	-0.2266(5)	0.041(2)
C(6)	0.1402(6)	0.1989(11)	0.0883(6)	0.062(3)
C(7)	0.3552(8)	0.0641(9)	0.2360(5)	0.052(2)
C(8)	0.4018(8)	0.3833(8)	0.1453(6)	0.050(2)

U_{eq} -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Fig. 1. Ansicht der Molekülstruktur von $[\text{Me}_3\text{In}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_3]$ (**1c**).

In–N-Abstände der In_2N_2 -Viererringe sind nun mit 219.4 pm (Mittelwert) naturgemäß deutlich kürzer als in dem Donor–Akzeptor-Komplex **1c**. Sie sind auch kürzer als sie üblicherweise in In_2N_2 -Viererring-Strukturen mit tetraedrisch koordinierten Ringatomen angetroffen werden [9]. Beispiele sind $[\text{Pr}_2\text{InNH}^t\text{Bu}]_2$ mit 223.1 pm [12], $[\text{Me}_2\text{InNMe}_2]_2$ mit 222.5 und 224.7 pm [13], $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{Me})\text{Ph}]_2$ mit 228.2 pm [14] und $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit 230.5 pm [15]. Kürzere In–N-Bindungslängen wie in **2a** und **2b** wurden vor allem in In_2N_2 -Verbindungen mit sp^2 -hybridisierten N-Atomen beobachtet, wie die Beispiele $[\text{Me}_2\text{InNCMe}_2]_2$ mit Bindungslängen von 219.5 pm [16] und $[\text{Cl}_2\text{InNPPh}_3]_2$ mit 211.2 pm und 217.9 pm [17] zeigen. Recht kurze In–N-Bindungen mit 218.5 pm liegen allerdings auch in der Struktur von $[\text{Pr}(\text{Cl})\text{InN}(\text{H})^t\text{Bu}]_2$ vor, deren

Fig. 3. Ansicht der Molekülstruktur von $[\text{ClEtIn}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2]_2$ (**2b**).

In_2N_2 -Viererring allerdings rautenförmig verzerrt ist [18].

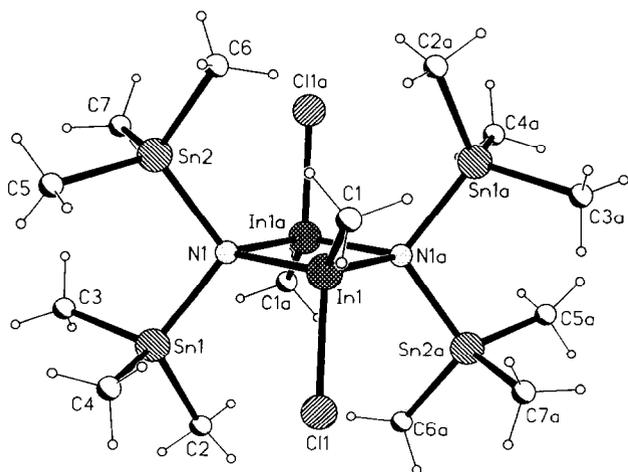
4. Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff; alle Handlungen wurden daher unter Argon ausgeführt, die verwendeten Lösungsmittel wurden entsprechend getrocknet und jeweils frisch destilliert. Tris-(trimethylstannyl)amin erhielten wir nach [19] durch Umsetzung von ClSnMe_3 mit flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Natriumamid. Die Alkylverbindungen MMe_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) und R_2InCl ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) wurden nach Standardreaktionen durch Grignardierung der Trichloride bzw. durch Komproportionierung aus Indiumtrimethyl und Indiumtrichlorid hergestellt [19,20].

Für die IR-Spektren stand das Bruker-Gerät IFS-88 zur Verfügung, CsI- und Polyethylenscheiben, Nujol-Verreibungen. Die NMR-Spektren wurden mit den Bruker-Geräten 300 (^1H , 300.133 MHz) und 400 (^{119}Sn , 149.213 MHz) gemessen.

4.1. Tris(trimethylstannyl)amin-Trimethylaluminium, $\text{Me}_3\text{Al}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$

Zu einer Lösung von 0.94 g AlMe_3 (13.0 mmol) in 20 ml Diethylether tropft man bei 20°C langsam unter Rühren eine Lösung von 6.60 g $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ (13.0 mmol) in 20 ml Diethylether. Man filtriert den weißen Niederschlag, wäscht mit *n*-Hexan und trocknet i.Vak. Ausbeute 3.2 g (43%). Farblose Einkristalle erhält man durch Ruhigstellen des Filtrats bei 7°C . Gef.: C, 24.95; H, 5.54; N, 2.43; Sn, 60.65; Al 4.57. Für $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{NAlSn}_3$ (577.47) ber.: C, 24.96; H, 6.33; N, 2.43; Sn, 61.66; Al, 4.67%. ^{119}Sn -NMR: 90.05 ppm (C_6D_6).

Fig. 2. Ansicht der Molekülstruktur von $[\text{ClEtIn}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2]_2$ (**2a**).

4.2. *Tris(trimethylstannyl)amin-Trimethylgallium*, $\text{Me}_3\text{Ga}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$

Man arbeitet wie oben beschrieben. Angewandte Mengen: 0.91 g GaMe_3 (8.0 mmol), 20 ml Diethylether, 4.05 g $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ (8.0 mmol), 20 ml Diethylether. Ausbeute 1.54 g (31%). Einkristalle aus dem Filtrat bei 7 °C. Gef.: C, 23.20; H, 5.73; N, 1.80; Ga, 11.64. Für $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{NGaSn}_3$ (620.21) ber.: C, 23.24; H, 5.85; N, 2.26; Ga, 11.24%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) –0.13 ppm, s, 9H ($-\text{GaMe}_3$); 0.25 ppm, s, 27H ($-\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$).

4.3. *Tris(trimethylstannyl)amin-Trimethylindium*, $\text{Me}_3\text{In}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$

Man arbeitet wie oben beschrieben. Angewandte Mengen: 0.80 g InMe_3 (5.0 mmol), 15 ml Diethylether, 2.54 g $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ (5.0 mmol), 15 ml Diethylether. Ausbeute 2.83 g (85%). Einkristalle aus dem Filtrat bei –20 °C. Gef.: C, 20.85; H, 5.07; N, 2.08; Sn, 52.47. Für $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{NInSn}_3$ (665.31) ber.: C, 21.66; H, 5.45; N, 2.10; Sn, 53.53%. $^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6) 90.31 ppm; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) 0 ppm, s, 9H ($-\text{InMe}_3$); 0.25 ppm, s, 27H ($-\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$).

4.4. *Bis(trimethylstannyl)amido-Methylindiumchlorid*, $[\text{MeClInN}(\text{SnMe}_3)_2]_2$

Zu einer Lösung von 0.88 g Me_2InCl (4.9 mmol) in 20 ml Diethylether tropft man langsam bei 20 °C unter Rühren eine Lösung von 2.47 g $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ (4.9 mmol) in 20 ml Diethylether. Der farblose Niederschlag wird filtriert, mit *n*-Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausbeute 1.97 g (80%). Ruhigstellen des Filtrats bei 7 °C führt zu farblosen Einkristallen. Gef.: C, 16.30; H, 4.10; N, 1.98; Cl, 8.10. Für $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{ClInSn}_2$ (505.92) ber.: C, 16.59; H, 4.18; N, 2.76; Cl, 6.99%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{OEt}_2$) 0.60 ppm, s, 3H ($-\text{InMe}$); 0.17 ppm, s, 18H ($-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$).

4.5. *Bis(trimethylstannyl)amido-Ethylindiumchlorid*, $[\text{EtClInN}(\text{SnMe}_3)_2]_2$

Man arbeitet wie oben beschrieben. Angewandte Mengen: 1.10 g Et_2InCl (5.28 mmol), 15 ml Diethylether, 2.67 g $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ (5.28 mmol), 15 ml Diethylether. Ausbeute 1.83 g (66%). Einkristalle aus dem Filtrat bei 20 °C. Gef.: C, 17.94; H, 3.53; N, 1.81; Sn, 45.40; Cl, 6.74. Für $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{ClInSn}_2$ (590.92) ber.: C, 18.44; H, 4.45; N, 2.69; Sn, 45.58; Cl, 6.81%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Unterstützung.

Literatur

- [1] Übersichten: M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger und R.C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Wiley, New York 1980.
- [2] W.A. Nugent and J.M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bond*, John Wiley and Sons, New York, 1988.
- [3] C. Kober, J. Kroner und W. Storch, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1608.
- [4] H. Plenio, H.W. Roesky, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1330.
- [5] W. Storch und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1636; H. Nöth R. Staudigl und W. Storch, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3024; R. Lang, H. Nöth, P. Otto und W. Storch, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 86; H. Nöth, P. Otto und W. Storch, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3020; W. Krüger und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 871.
- [6] R.E. Hesters und K. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1966) 317.
- [7] L.S. Khaikin, A.V. Belakov, G.S. Koptev, A.V. Golubinski, L.V. Vilkov, N.V. Girbasova, E.T. Bogoradovskij und V.S. Zavgorodnij, *J. Mol. Struct.*, 66 (1980) 191.
- [8] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme, Stuttgart, New York, 1981.
- [9] J. Weidlein, *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry: Organoinidium Compounds*, Springer, Berlin, 8t edn., 1991.
- [10] R. Hillwig, *Dissertation Universität Marburg*, in Vorbereitung
- [11] D.C. Bradley, H. Dawes, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse und E. Hussain, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 55.
- [12] B. Neumüller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 2283.
- [13] K. Mertz, W. Schwarz, F. Zettler und H.-D. Hausen, *Z. Naturforsch.*, 30b (1975) 159.
- [14] O.T. Beachley, Jr., C. Bueno, M.R. Churchill, R.B. Hallock und R.G. Simmons, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2423.
- [15] K.A. Aitchison, J.D.J. Backer-Dirks, D.C. Bradley, M.M. Faktor, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse, B. Hussain und R.L. Short *J. Organomet. Chem.*, 366 (1989) 11.
- [16] F. Weller und U. Müller, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2039.
- [17] H.W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick *Z. Naturforsch.*, 43b (1988) 1130.
- [18] B. Neumüller, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 1559.
- [19] K. Sisido und S. Kozima, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 907.
- [20] T. Maeda, H. Tada, K. Yasuda und R. Okawaru, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 13.
- [21] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen, 1986; 1993.