

## STICKSTOFFVERBINDUNGEN VON ELEMENTEN DER DRITTEN HAUPTGRUPPE MIT INTRA- UND INTERMOLEKULAREN DONOR-AKZEPTOR-BINDUNGEN

### II \*. STRUKTURELLE UNTERSUCHUNGEN

M. VEITH\*, H. LANGE, O. RECKTENWALD und W. FRANK

*Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. April 1985)

#### Summary

The crystal and molecular structures of the three compounds  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{-(AlPh}_2)_2$  (I),  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{BuH})\text{AlCl}_2$  (II) and  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{InMe}]_2$  (III) have been obtained by X-ray structure determinations. Compound I represents a bicyclic organometallic molecule, in which two four-membered cycles share a common Al–N edge (197.5(6) pm). One of the rings consists of a tetravalent silicon atom, a three-valent nitrogen atom, and an aluminum and nitrogen atom with a four-fold coordination, the other ring unites the two latter atoms together with a tetrahedral aluminum and carbon atom. The carbon atom is a member of a phenyl group and is in a special binding position. One of the aluminum atoms in I is thus stabilized by a donor–acceptor bond, the other by a two-electron-three-center-bond (Al–C 214.5(8) and 220.7(5) pm). By temperature dependent NMR techniques it can be shown that molecules such as I show fluxional behaviour in non-polar solvents. In molecule II an intramolecular nitrogen–aluminum bond (199.4(2) pm) is responsible for the formation of a cycle, which contains a tetrahedral silicon atom, two nitrogen atoms (four- and three-fold coordination) and an aluminum atom with four ligands. In the crystal of II hydrogen bonds of the type N–H  $\cdots$  Cl can be recognized. The indium compound III (point symmetry,  $C_i(\bar{1})$ ) may be described as a polycyclic unit built up of three four-membered rings standing orthogonally against each other and sharing common edges. It originates from two  $\text{SiN}_2\text{In}$  cycles which are held together by two N–In donor–acceptor bonds (225.6(4) pm), forming an almost square central  $\text{N}_2\text{In}_2$  cycle. As a general feature, intramolecular (II), intermolecular donor–acceptor (III) bonds as well as two-electrons-three-center bonds (I), are used to stabilize the electron-deficiency at the aluminum and indium atoms. The synthesis and the properties of the compound  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{Prop})(\text{AlMe}_2)_2$  (IV) are described.

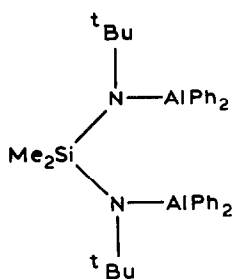
\* I. Mitteilung siehe Ref. 1.

## Zusammenfassung

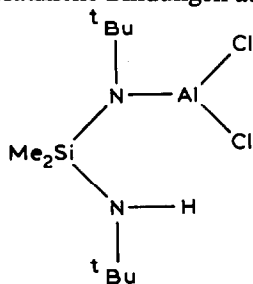
Die Kristall- und Molekülstrukturen der drei Verbindungen,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{-AlPh}_2$  (I),  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{BuH})\text{AlCl}_2$  (II) und  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{InMe}]_2$  (III) wurden über Röntgenstrukturanalysen erhalten. I ist eine bicyclische, metallorganische Verbindung, in der zwei Vierringe über eine gemeinsame Al–N-Kante (197.5(6) pm) verknüpft sind. Während der eine Ring ein vierbindiges Siliciumatom, ein dreibindiges Stickstoffatom und jeweils vierfach koordinierte Aluminium- und Stickstoffatome enthält, besteht der andere aus den letzteren zwei Atomen sowie vierfach koordinierten Aluminium- und Kohlenstoffatomen. Das Kohlenstoffatom ist als  $\alpha$ -Atom einer Phenylgruppe in einer besonderen Bindungssituation. Die beiden Aluminiumatome in I erlangen durch unterschiedliche Bindungen eine Edelgaskonfiguration: während das eine durch eine Donor–Akzeptorbindung stabilisiert wird, ist das andere an einer Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung beteiligt (Al–C 214.5(8) und 220.7(5) pm). Durch temperaturabhängige NMR-Spektren kann man zeigen, dass Moleküle wie I in unpolaren Lösungsmitteln fluktuierendes Verhalten aufweisen. Im Molekül II bedingt eine koordinative Stickstoff–Aluminium-Bindung die Bildung eines Ringes, der neben vierfach koordinierten Silicium-, Aluminium- und Stickstoffatomen auch ein dreibindiges Stickstoffatom enthält. Im Kristall beobachtet man bei II Wasserstoffbrücken N–H  $\cdots$  Cl. Die Indiumverbindung III (Punktsymmetrie:  $C_i(\bar{1})$ ) kann als ein Polycyclus beschrieben werden, in dem drei kantenverknüpfte Vierringe annähernd senkrecht aufeinander stehen. Man kann sie sich entstanden denken aus einer doppelten Lewis-Säure-Base-Reaktion von zwei  $\text{SiN}_2\text{In}$ -Ringen (N  $\rightarrow$  In 225.6(4) pm), bei der ein fast quadratischer zentraler  $\text{In}_2\text{N}_2$ -Vierring entsteht. Generell bleibt festzuhalten, dass die Elektronenarmut der Aluminium- und Indiumatome durch intra- (II) und intermolekulare (III) Donor–Akzeptor-Bindungen sowie durch Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen (I) abgebaut wird. Darstellung und Eigenschaften der zu I ähnlichen Verbindung  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Pr})(\text{AlMe}_2)_2$  (IV) werden beschrieben.

## Einleitung

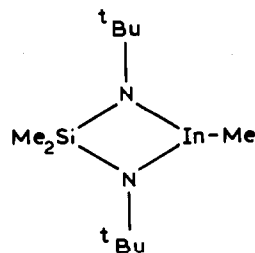
Kombiniert man in einem Molekül ein Lewis-saures Zentrum mit einem Lewis-basischen, dann ist in fast jedem Fall zu erwarten, dass zwischen beiden eine bindende Wechselwirkung auftritt, sei sie nun intramolekularer oder intermolekularer Art. Wir haben vor kurzem eine Reihe von Verbindungen synthetisiert, in denen Elemente der dritten Hauptgruppe ausser Chloratomen, Methyl- oder Phenylgruppen auch noch Stickstoffatome als Liganden besitzen [1]. Im folgenden zeigen wir durch Strukturanalysen an den drei Verbindungen I, II und III auf, inwieweit von den Stickstoffatomen zusätzliche Bindungen ausgehen können.



(I)

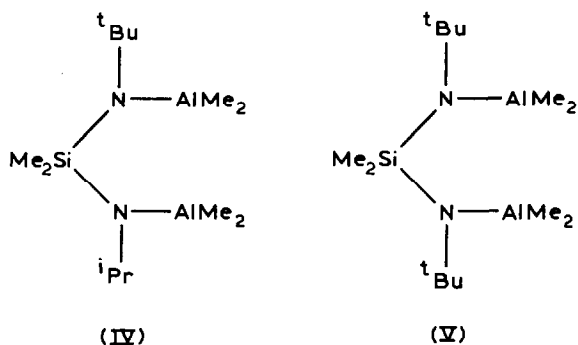


(II)



(III)

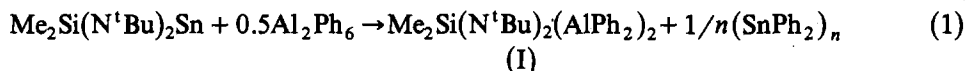
Bei I steht dabei im Vordergrund der Untersuchung, ob die paarweise auftretenden Lewis-sauren und Lewis-basischen Zentren sich bei intramolekularer Absättigung gegenseitig beeinflussen? Bei Molekül II könnte eine Absättigung zu einem Ringschluss führen und beim Molekül III war die Frage zu klären, inwieweit eine intramolekulare (Monomer) oder intermolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (Dimer) stattfindet? Um auch das Verhalten der Verbindungen in Lösung zu studieren, wurden von I und III temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren angefertigt [2]. In die Untersuchungen wurden auch die zu I analogen Verbindung IV und V [1] mit einbezogen.



#### Darstellung, Kristall- und Molekülstruktur von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{AlPh}_2)_2$ (I)

##### Experimentelles

Wie wir von kurzem berichteten, existiert eine zu I analoge Verbindung  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{AlMe}_2)_2$  (V), deren Kristalle allerdings der plastischen Phase angehören [1]. Um der kugeligen Gestalt dieses Moleküls [3] auszuweichen, erschien es uns sinnvoll, Phenylgruppen als Liganden am Aluminiumatom zu verwenden. Die Darstellung von I erfolgte nach bewährten Methoden [1] entsprechend Gl. 1 [33].



Einkristalle können durch Abkühlung einer Lösung von I in Hexan gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  (die azentrische Raumgruppe  $Cc$  kann im Laufe der Strukturverfeinerung ausgeschlossen werden) mit 8 Molekülen pro Elementarzelle (Tab. 1), wie aus Filmmethoden (Bürger-Precession-Technik) folgt. Zur Bestimmung der Reflexintensitäten bei Raumtemperatur wurde ein automatisches Vierkreisdiffraktometer verwendet, an dem gleichzeitig die Verfeinerung der Gitterkonstanten vorgenommen wurde. Alle wesentlichen Daten zur Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Lösung der Struktur erfolgte über direkte Methoden [4], wobei ein Teil der C-Atome über eine Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden musste. Um die Parameterzahl in einem vernünftigen Verhältnis zur Anzahl der Reflexe zu halten, wurden die endständigen Phenylreste als starre Gruppe verfeinert (C-C 139.5 pm, C-C-C 120°) und die Wasserstoffatome mit einem festen C-H Abstand (108 pm) eingegeben. Anisotrope Temperaturfaktoren wurden ausschliesslich den Ringatomen zugeordnet, wobei sich ein  $R$ -Wert von  $R = 0.075$  ergab. Den berechneten Struktur-

TABELLE 1. DATEN ZUR KRISTALL- UND STRUKTURBESTIMMUNG VON I

$C_{34}H_{44}Al_2N_2Si$  (562.79); Kristallabmessungen:  $0.4 \times 0.5 \times 0.5$  mm<sup>3</sup>;  
 monoklin; Raumgruppe  $C2/c$ ; Gitterkonstanten:  $a$  2333(4),  
 $b$  1868(2)  $c$  1912(2) pm;  $\beta$  128.4(1)°.  $V$  6534.1(6)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  
 $Z$  = 8;  $D_x$  1.14 g cm<sup>-3</sup>. Aufnahmetemperatur: 22°C; Mo- $K_\alpha$ -Strahlung;  
 Graphit-Monochromator. Scan:  $\omega/2\theta$ ; Bereich:  $8^\circ < 2\theta < 47^\circ$ ;  $\mu$ (Mo- $K_\alpha$ ) 1.54 cm<sup>-1</sup>.  
 Unabhängige Reflexe: 4368, davon  $I \leq 7\sigma(I)$ : 1900; Parameter/Reflexe:  
 1/15.52; Gewichtsschema: Verfeinerung von  $\Sigma(\|F_0| - |F_c\|/\omega)^2$  mit  
 $\omega = 4.2172/(\sigma_F^2 + 0.000645 \cdot F_0^2)$ ,  $\sigma_F$ : Fehler aus der Zählstatistik;  
 R-Wert:  $\Sigma(\|F_0| - |F_c\|/|F_0|) = 0.075$ ; LP-Korrektur.

TABELLE 2

DIE ORTSKOORDINATEN UND DER B-WERT DES DEBYE-WALLER-FAKTORS  
 $\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$  FÜR DIE ATOME DER ASYMMETRISCHEN EINHEIT VON I<sup>a</sup>

| Atom  | $x/a$     | $y/b$      | $z/c$      | $B$ ( $\times 10^4$ pm <sup>2</sup> ) |
|-------|-----------|------------|------------|---------------------------------------|
| Al(1) | 0.2766(1) | 0.0775(1)  | 0.1101(1)  | 2.76(8)                               |
| Al(2) | 0.2961(1) | -0.0427(1) | 0.0463(1)  | 2.89(8)                               |
| Si    | 0.1918(1) | -0.0234(1) | 0.0976(1)  | 3.29(8)                               |
| N(1)  | 0.1795(3) | 0.0589(3)  | 0.0486(3)  | 2.9(2)                                |
| N(2)  | 0.2866(3) | -0.0248(3) | 0.1417(3)  | 2.9(2)                                |
| C(1)  | 0.2074(2) | -0.0719(3) | -0.0779(3) | 3.6(2)                                |
| C(2)  | 0.1468(4) | -0.0280(3) | -0.1351(4) | 4.2(2)                                |
| C(3)  | 0.0893(4) | -0.0519(3) | -0.2206(4) | 5.4(2)                                |
| C(4)  | 0.0924(4) | -0.1196(3) | -0.2488(4) | 6.0(2)                                |
| C(5)  | 0.1530(4) | -0.1635(3) | -0.1915(4) | 7.0(2)                                |
| C(6)  | 0.2105(4) | -0.1396(3) | -0.1061(4) | 5.6(2)                                |
| C(7)  | 0.3234(3) | 0.1609(2)  | 0.1940(3)  | 3.3(1)                                |
| C(8)  | 0.3728(4) | 0.2064(3)  | 0.1982(4)  | 4.6(2)                                |
| C(9)  | 0.4028(4) | 0.2642(3)  | 0.2572(4)  | 5.5(2)                                |
| C(10) | 0.3833(4) | 0.2764(3)  | 0.3119(4)  | 5.4(2)                                |
| C(11) | 0.3339(4) | 0.2309(3)  | 0.3077(4)  | 5.0(2)                                |
| C(12) | 0.3039(4) | 0.1731(3)  | 0.2488(4)  | 4.0(2)                                |
| C(13) | 0.1133(4) | 0.1044(4)  | -0.0010(5) | 3.8(2)                                |
| C(14) | 0.1189(5) | 0.1597(5)  | -0.0546(6) | 5.2(2)                                |
| C(15) | 0.1070(5) | 0.1450(5)  | 0.0638(6)  | 5.8(2)                                |
| C(16) | 0.0440(5) | 0.0598(5)  | -0.0643(6) | 6.0(2)                                |
| C(17) | 0.3465(4) | -0.0539(4) | 0.2354(5)  | 3.6(2)                                |
| C(18) | 0.4212(4) | -0.0401(4) | 0.2588(5)  | 4.3(2)                                |
| C(19) | 0.3333(4) | -0.1339(4) | 0.2354(5)  | 4.4(2)                                |
| C(20) | 0.3480(5) | -0.0172(5) | 0.3082(5)  | 4.6(2)                                |
| C(21) | 0.1740(5) | -0.0223(5) | 0.1808(5)  | 4.7(2)                                |
| C(22) | 0.1387(4) | -0.1034(4) | 0.0272(5)  | 4.5(2)                                |
| C(23) | 0.3762(3) | -0.1032(3) | 0.0640(3)  | 3.7(2)                                |
| C(24) | 0.3960(4) | -0.0813(3) | 0.0119(4)  | 4.4(2)                                |
| C(25) | 0.4409(4) | -0.1246(3) | 0.0048(4)  | 5.8(2)                                |
| C(26) | 0.4660(4) | -0.1810(3) | 0.0499(4)  | 5.7(2)                                |
| C(27) | 0.4462(4) | -0.2118(3) | 0.1021(4)  | 6.6(2)                                |
| C(28) | 0.4013(4) | -0.1684(3) | 0.1091(4)  | 5.7(2)                                |
| C(29) | 0.3207(3) | 0.0700(2)  | 0.0397(3)  | 3.3(2)                                |
| C(30) | 0.2762(4) | 0.1052(3)  | -0.0423(4) | 4.1(2)                                |
| C(31) | 0.3075(4) | 0.1478(3)  | -0.0704(4) | 5.1(2)                                |
| C(32) | 0.3834(4) | 0.1552(3)  | -0.0165(4) | 5.7(2)                                |
| C(33) | 0.4278(4) | 0.1201(3)  | 0.0655(4)  | 5.1(2)                                |
| C(34) | 0.3965(4) | 0.0775(3)  | 0.0936(4)  | 4.1(2)                                |

<sup>a</sup> Die für die Atome Al, Si und N angegebenen Werte wurden nach Hamilton [31] aus den  $U_{ij}$ -Werten von Tabelle 3 berechnet. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

TABELLE 3

DIE  $U_{ij}$ -WERTE ( $\times 10^3$ ) DES TEMPERATURFAKTORS  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$  FÜR DIE ATOMSORTEN Al, Si und N VON I

| Atom  | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Al(1) | 39.9(13) | 31.5(12) | 38.3(12) | -1.3(10) | 26.7(11) | -1.6(10) |
| Al(2) | 40.5(13) | 35.3(12) | 39.8(13) | -1.2(10) | 27.8(11) | 0.8(10)  |
| Si    | 47.2(13) | 36.5(12) | 51.7(13) | -1.7(10) | 35.8(12) | -5.0(10) |
| N(1)  | 37.1(33) | 37.6(35) | 39.0(33) | 0.3(27)  | 24.1(29) | 5.3(28)  |
| N(2)  | 43.5(36) | 34.9(33) | 35.9(33) | 1.7(26)  | 26.4(30) | 1.9(28)  |

faktoren liegen die Atomformfaktoren des bei den Rechnungen verwendeten SHELX-76-Systems [5] zugrunde. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung an I sind in Tabellen 2 und 3 zusammengefasst, die  $F_o/F_c$ -Tabellen sind hinterlegt [6].

#### Diskussion der Molekülstruktur von I

In Fig. 1 ist als Ergebnis der Strukturbestimmung das Molekül I wiedergegeben, während die Abstände und Winkel in Tabelle 4 zusammengestellt sind. Wie leicht zu erkennen, besteht I aus zwei kantenverknüpften Vierringen, die aus den Atomen Al(1), N(1), Si und N(2) sowie Al(1), C(29), Al(2) und N(2) bestehen. Beide Aluminiumatome sind vierfach koordiniert, während von den beiden Stickstoffatomen nur das Atom N(2) über die "normale" Dreibindigkeit hinaus geht.

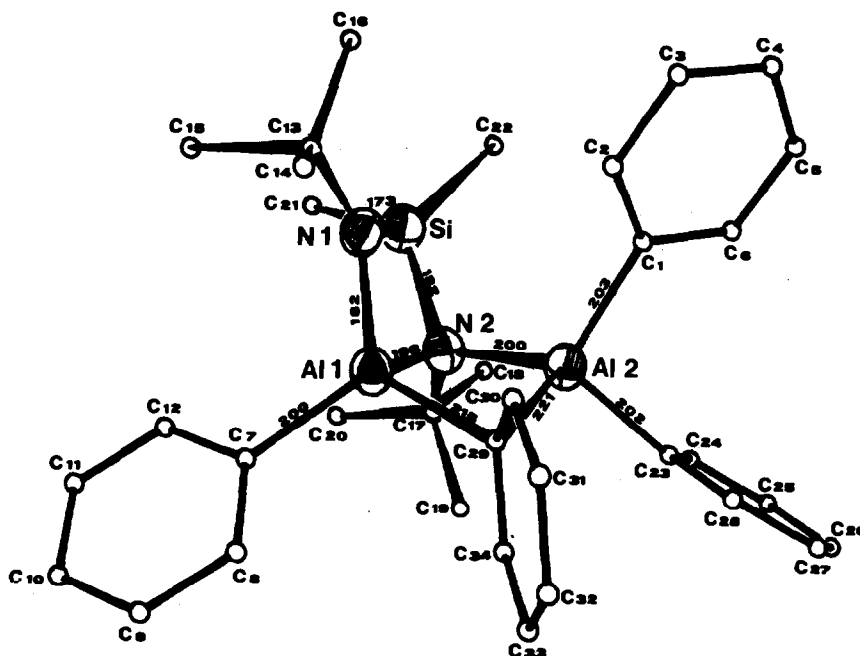


Fig. 1. Die Molekülstruktur von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{AlPh}_2)$  (I). Die Wasserstoffatome an den endständigen Methylgruppen und den Phenylgruppen sind nicht gezeichnet; aufgerundete Abstände in pm (Vgl. auch Tab. 4).

TABELLE 4

EINIGE AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) UND NICHTBIN-  
DENDE INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE IM MOLEKÜL I <sup>a</sup>

|                                               |           |                         |          |
|-----------------------------------------------|-----------|-------------------------|----------|
| Al(1)-N(1)                                    | 182.4(6)  | N(2)-Al(1)-N(1)         | 82.9(3)  |
| Al(1)-N(2)                                    | 197.5(6)  | C(7)-Al(1)-N(1)         | 120.3(3) |
| Al(1)-C(7)                                    | 200.4(5)  | C(7)-Al(1)-N(2)         | 127.2(2) |
| Al(1)-C(29)                                   | 214.5(8)  | C(29)-Al(1)-N(1)        | 118.1(3) |
|                                               |           | C(29)-Al(1)-N(2)        | 96.7(3)  |
|                                               |           | C(29)-Al(1)-C(7)        | 108.6(3) |
| Al(2)-N(2)                                    | 199.8(9)  | C(1)-Al(2)-N(2)         | 120.1(3) |
| Al(2)-C(1)                                    | 202.8(4)  | C(23)-Al(2)-N(2)        | 123.7(2) |
| Al(2)-C(23)                                   | 202.4(3)  | C(23)-Al(2)-C(1)        | 102.2(2) |
| Al(2)-C(29)                                   | 220.7(5)  | C(29)-Al(2)-N(2)        | 94.1(2)  |
|                                               |           | C(29)-Al(2)-C(1)        | 107.6(2) |
|                                               |           | C(29)-Al(2)-C(23)       | 107.3(2) |
| Si-N(1)                                       | 172.8(6)  | N(2)-Si-N(1)            | 90.5(3)  |
| Si-N(2)                                       | 181.5(7)  | C(21)-Si-N(1)           | 113.6(4) |
| Si-C(21)                                      | 187.7(13) | C(21)-Si-N(2)           | 117.0(3) |
| Si-C(22)                                      | 187.4(7)  | C(22)-Si-N(1)           | 120.5(3) |
|                                               |           | C(22)-Si-N(2)           | 113.2(4) |
|                                               |           | C(22)-Si-C(21)          | 102.8(5) |
| N(1)-C(13)                                    | 147.9(9)  | Si-N(1)-Al(1)           | 95.7(2)  |
|                                               |           | C(13)-N(1)-Al(1)        | 133.5(5) |
|                                               |           | C(13)-N(1)-Si           | 127.8(6) |
| C(17)-N(2)                                    | 153.3(8)  | Si-N(2)-Al(1)           | 88.0(2)  |
|                                               |           | Al(2)-N(2)-Al(1)        | 86.7(3)  |
|                                               |           | Al(1)-N(2)-Si           | 111.9(2) |
|                                               |           | C(17)-N(2)-Al(1)        | 123.4(4) |
|                                               |           | C(17)-N(2)-Si           | 120.8(6) |
|                                               |           | C(17)-N(2)-Al(2)        | 118.1(6) |
|                                               |           | C(34)-C(29)-Al(1)       | 114.3(4) |
|                                               |           | C(34)-C(29)-Al(2)       | 107.9(3) |
|                                               |           | C(34)-C(29)-C(30)       | 120.0(6) |
| <i>Mittelwerte</i>                            |           |                         |          |
| C(13)-C(14,15,16)                             | 152.9(14) | C(14,15,16)-C(13)-N(1)  | 110.5(7) |
| C(17)-C(18,19,20)                             | 153.0(13) | C(14,15)-C(13)-C(15,16) | 108.5(7) |
|                                               |           | C(18,19,20)-C(17)-N(2)  | 110.1(6) |
|                                               |           | C(18,19)-C(17)-C(19,20) | 108.8(7) |
| <i>Nichtbindende intramolekulare Abstände</i> |           |                         |          |
| Al(2) ... N(1)                                | 334.0     |                         |          |
| Al(2) ... Al(1)                               | 272.6(4)  |                         |          |
| N(1) ... N(2)                                 | 251.6     |                         |          |
| Si ... Al(1)                                  | 263.5(4)  |                         |          |
| Si ... Al(2)                                  | 316.0     |                         |          |

<sup>a</sup> Die Standardabweichungen (in Klammern) berücksichtigen die Ortskoordinatengenauigkeiten von Tabelle 2.

Im Kristall liegt neben dem in Fig. 1 wiedergegebenen Isomeren noch ein zweites, spiegelbildliches vor, bei dem die Atome N(2) und Al(1) eine entgegengesetzte Konfiguration besitzen. Analysiert man die Umgebung dieser Atome etwas näher, so findet man, dass beide als chirale Zentren zu betrachten sind (im Molekül von Fig. 1 besitzen beide Atome *S*-Konfiguration). Von den 8 in der Elementarzelle vorhanden Molekülen gehören demnach 4 der *SS*- und 4 der *RR*-Konfiguration an, ent-

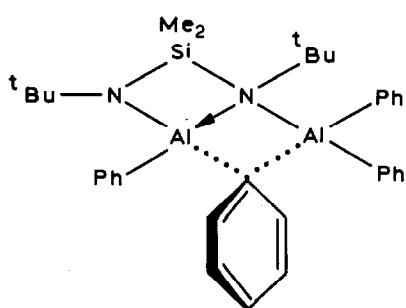
sprechend der Zentrosymmetrie der Raumgruppe. Isomere mit der theoretisch möglichen Kombination *RS* bzw. *SR* werden nicht beobachtet; sie würden eine *trans*-Stellung des Phenylliganden C(7) an Al(1) zum *t*-Butylliganden C(17) an N(2) bedingen. Bei der Analyse der zwischenmolekularen Abstände findet man, dass nur Van-der-Waals-Kontakte zwischen den Molekülen I auftreten. Daher erstaunt auch nicht, dass die Kristallstruktur von I nach Kitaigorodskii als maximal dichteste Molekülpackung bezeichnet werden kann [7].

Hält man sich das Molekül I in der in der Einleitung beschriebenen "offenen" Form vor Augen und vergleicht es mit Fig. 1, so wird klar, dass die koordinative Absättigung der Aluminiumatome nicht gleichartig erfolgt. Während Al(1) eine vierfache Koordination durch eine Lewis-Base-Säure-Bindung ausgehend vom Atom N(2) erreicht, die gleichzeitig die Ringbildung des einen Vierringes bewirkt, scheitert eine ähnliche Stabilisierung von Al(2) offenbar am Platzbedarf der Liganden an den Aluminiumatomen. Das System behilft sich dadurch, dass eine Phenylgruppe des Atoms Al(1) über das Atom C(29) an Al(2) koordiniert, was zu einem zweiten Ringschluss führt.

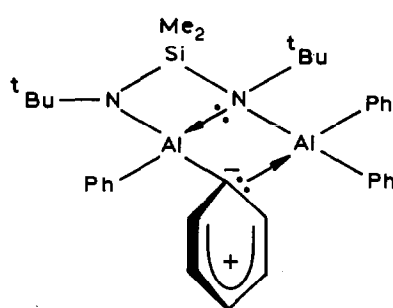
Vergleichen lässt sich die Struktur von I einmal mit dem dimeren Aluminium-triphenyl [8] und zum anderen vor allem mit  $\text{Me}_5\text{Al}_2(\text{NPh}_2)$  [9]. Bei  $\text{Ph}_6\text{Al}_2$  liegen neben endständigen Phenylgruppen brückenbindende vor, in Geometrie und Abständen gut mit der in I gefundenen Phenylgruppe vergleichbar (Al-C 196.0 bzw. 196.4 pm; C-Al-C 103.5° [8]). In  $\text{Me}_2\text{Al}(\text{Me})(\text{NPh}_2)\text{AlMe}_2$  sind die beiden Aluminiumatome einmal durch eine Methylbrücke (Al-C: 214.5(5) bzw. 213.2(5) pm) miteinander verbunden, zum anderen über die Diphenylaminoeinheit (Al-N: 200.5(3) und 200.5(3) pm, Al-N-Al 85.5(1)°). Auch hier sind die Ähnlichkeiten mit den Verhältnissen bei I auffällig.

Als Bindungsbeschreibung ergeben sich in Anlehnung an die beiden zitierten Verbindungen folgende Möglichkeiten für I:

- (a) Neben der Donor-Akzeptor-Bindung N(2)-Al(1) besteht über das Kohlenstoffatom C(29) und die beiden Aluminiumatomen Al(1) und Al(2) eine Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung (2el-3ze). Durch den "chelatisierenden" Effekt der Bis-aminosilanliganden ergibt sich zusätzlich der anellierte Vierring.
- (b) Die Bindung über das Stickstoffatom wird analog beschrieben, diejenige über den Phenylring jedoch in einer Donorbindung eines Carbanions, das durch Ladungstrennung im Phenylsubstituenten hervorgeht.



(a)



(b)

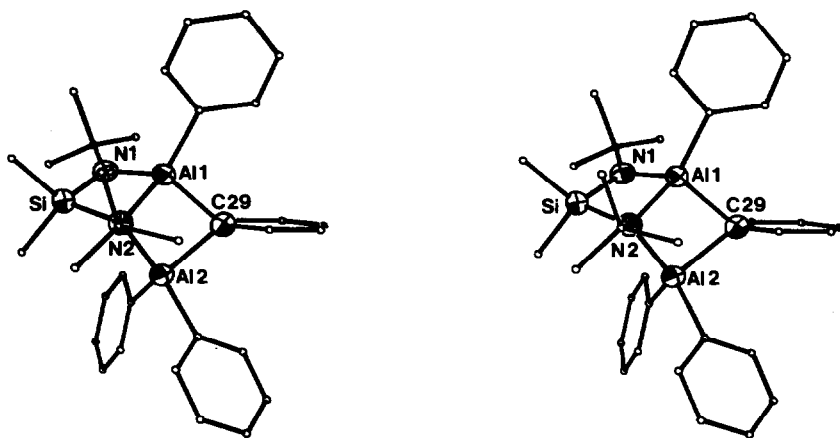


Fig. 2. Stereoskopische Ansicht [32] von I zur Verdeutlichung des intramolekularen N(1)···Al(2) Abstandes.

Die Güte der Strukturbestimmung gestattet eine eingehende Analyse, z.B. des Bindungsvorschlages (b) nicht. Festzuhalten bleibt jedoch, dass die beiden Aluminiumatome Al(1) und Al(2) unterschiedlich stabilisiert sind. Wie man durch spektroskopische Methoden zeigen kann (siehe unten), werden in Lösung die Unterschiede zwischen Al(1) und Al(2) durch Bindungsfluktuation ausgeglichen.

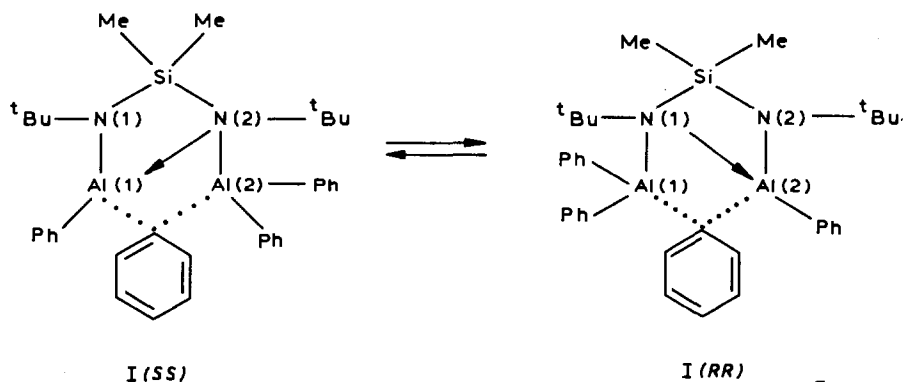
Offenbar sind erste Vorzeichen einer solchen Bindungsneuordnung in der Kristallstruktur bereits erkennbar. Die beiden anellierte Vierringe N(1), Si, Al(1), N(2) und Al(1), N(2), Al(2), C(29) sind stark geknickt (Dieder-Winkel N(1)–Si–Al(1)–N(2) 161.5 bzw. Al(2)–N(2)–C(29)–Al(1) 154.5°) und keineswegs planar. Durch diese Faltung kommen sich die Atome N(1) und Al(2) auf 334 pm nahe, wie in Fig. 2 dargestellt. Die angesprochene Bindungsneuordnung in Lösung (siehe unten) wird demnach durch Angriff der Stickstoffbase N(1) auf das Atom Al(2) eingeleitet.

#### *NMR-Spektroskopische Untersuchungen an Lösungen von I, IV und V*

Aufgrund der starren Fixierung des Moleküls I im Festkörper (vgl. Fig. 1), sollte man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer benzolischen Lösung von I jeweils zwei Resonanzsignale für die chemisch unterschiedlichen *t*-Butylgruppen sowie die Methylgruppen am Siliciumatom finden (die Phenylgruppen an den Aluminiumatomen geben ein unübersichtliches, überlagertes Bild). Das Spektrum von I besteht dagegen bei Raumtemperatur im angesprochenen Resonanzbereich nur aus zwei Singulets, eines bei 0.43 ppm ( $\delta$ -Wert, Integration: 1.0, Dimethylsilylgruppe) und ein zweites bei 1.40 ppm (Integration: 3.0, *t*-Butylgruppe). Kühlt man eine Toluol-Lösung von I bis  $-50^\circ\text{C}$  ab, so verbreitert sich vor allem das Signal der Dimethylsilylgruppe, eine Aufspaltung ist jedoch nicht zu erkennen.

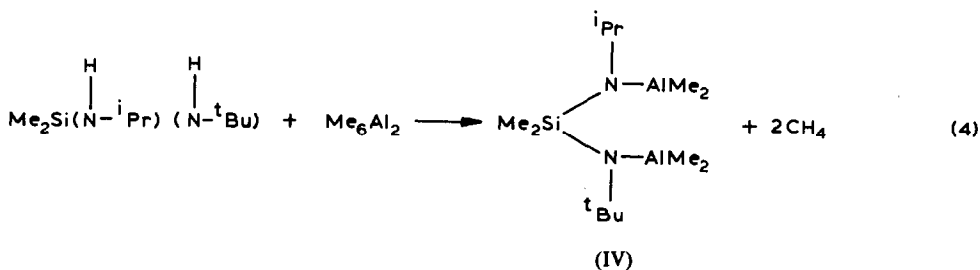
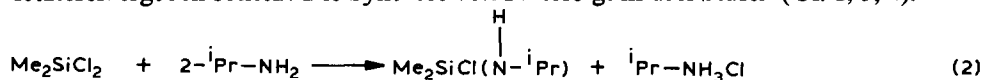
Die einfachste Erklärung für das Spektrum von I scheint uns eine in Lösung stattfindende Bewegung innerhalb des Moleküls zu sein, die schnell gegenüber der  $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala abläuft und die zur strukturellen Gleichwertigkeit von Methylsilyl-Gruppen und *t*-Butylgruppen führt. Wie im vorigen Kapitel bereits ausgeführt, deutet der dort herausgestellte besonders kurze Abstand N(1)–Al(2) auf eine Bindungsneuordnung im Sinne des folgenden Gleichgewichts hin:





Die Form I (SS) geht dabei in die spiegelbildliche I (RR)-Form über. In der Tat besteht der Kristall von I auch aus einer äquimolaren Mischung aus beiden Formen (siehe oben).

Um die geschilderte Mutmassung einer intramolekularen Beweglichkeit der Moleküle I zu erhärten, haben wir versucht, diesem Molekül andere Derivate zur Seite zu stellen und NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Zum einen haben wir dabei V benutzt, das uns einfach zugänglich war [1]. Es unterscheidet sich von I nur in den Methylgruppen an Stelle der Phenylgruppen an den Aluminiumatomen. Verbindung IV schien uns insoweit interessant, als sich durch die unterschiedlichen organischen Liganden an den Stickstoffatomen leicht unterschiedliche Basizitäten an letzteren ergeben sollten. Die Synthese von IV erfolgt in drei Stufen (Gl. 2, 3, 4).



Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IV und V in Toluollösungen sind für verschiedene Temperaturen in den Figuren 3 und 4 wiedergegeben. Während die Spektren bei Raumtemperatur denen entsprechen, wie wir sie bei I finden (Singulets für die Dimethylsilylgruppen und t-Butylgruppen), ergeben sich bei tieferen Temperaturen interessante Unterschiede.

Im Spektrum von Verbindung V finden wir bei  $-53^\circ\text{C}$  zwei Signale für die Methylgruppen an den Aluminiumatomen, während die Resonanzen für die Methylgruppen an Silicium und die der t-Butylgruppen weiterhin zu Singulets entartet sind. Als vernünftigste Erklärung bietet sich hierfür eine Unterscheidung der Meth-

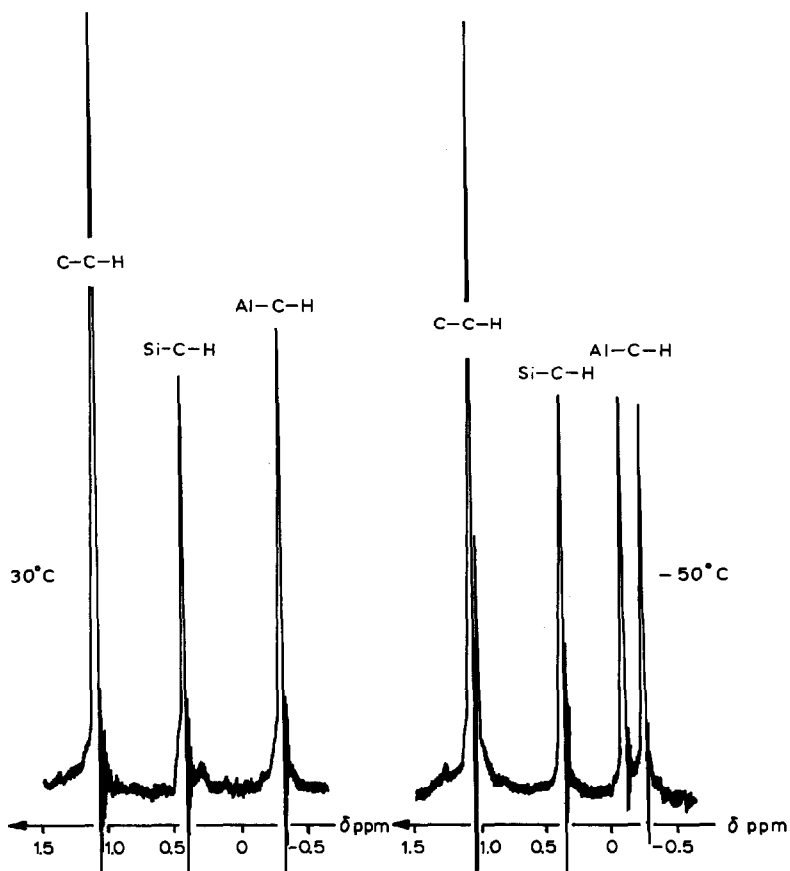
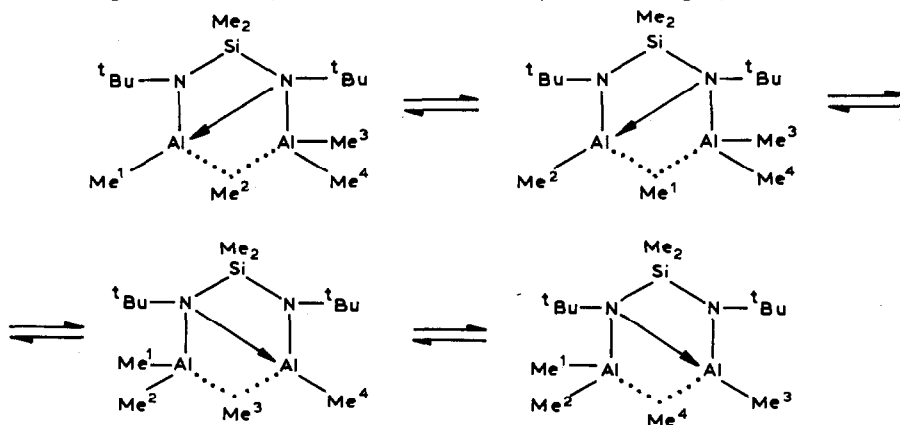


Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{AlMe}_2)_2$  (V) in Toluol bei 30 und bei  $-50^\circ\text{C}$ . Die Signale der *t*-Butylgruppen (C-C-H) sind nicht völlig ausgezeichnet!

ylgruppen in brückenbindende und in endständige an, etwa vergleichbar mit Verhältnissen bei  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  [10,11] bzw.  $\text{Al}_2\text{Me}_5\text{NPh}_2$  [12]. Die Molekülbewegung innerhalb von V kann man sich wie folgt vorstellen: (vgl. auch Lit. 10–12).

(a) Bei  $30^\circ\text{C}$  besteht (immer im Verhältnis zur  $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala) freier Austausch aller Methylgruppen an den Aluminiumatomen zwischen brückenbindenden und endständigen Positionen (freie Rotation um die N–Al-Bindungen):



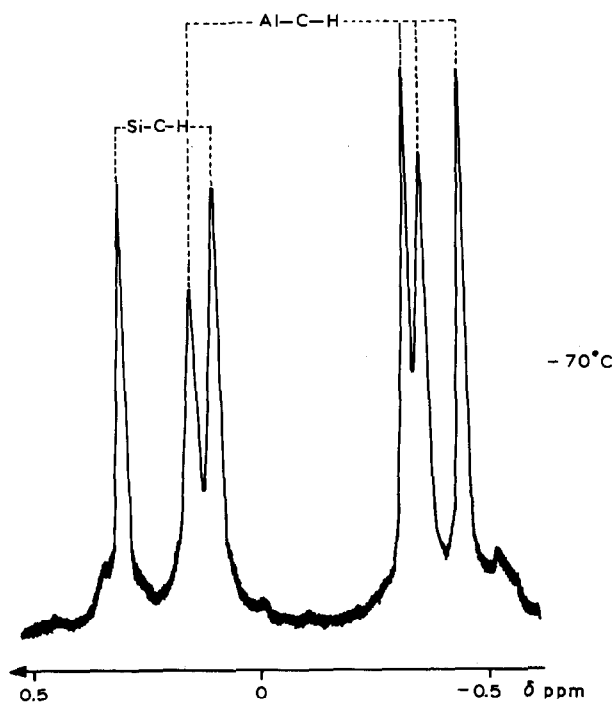
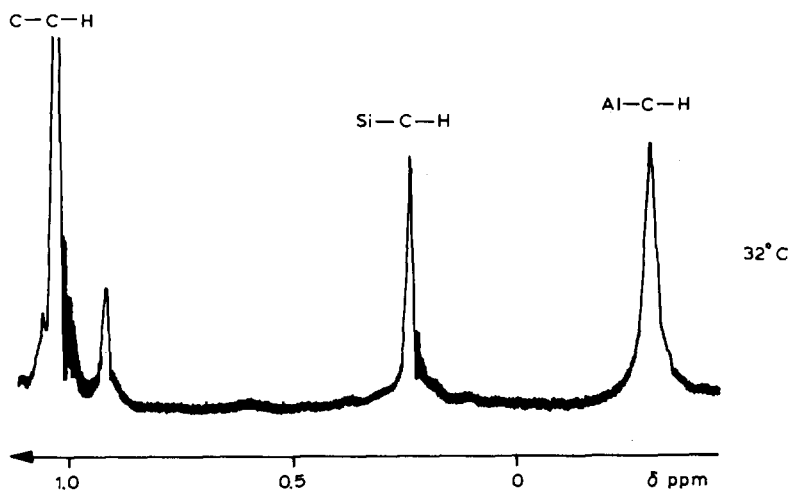
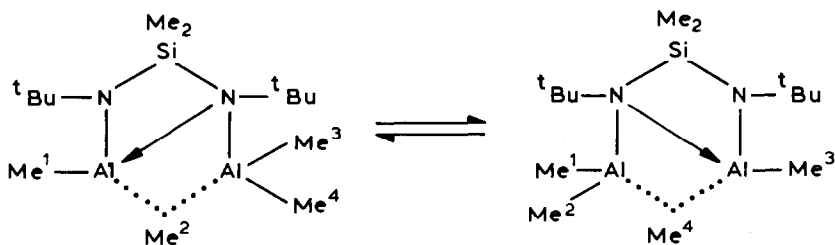


Fig. 4. Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Pr})(\text{AlMe}_2)_2$  (IV) bei 32 und  $-70^\circ\text{C}$ . Zur Zuordnung der Signale vgl. Text; das Signal der *t*-Butylgruppe (C-C-H) ist nicht völlig ausgezeichnet!

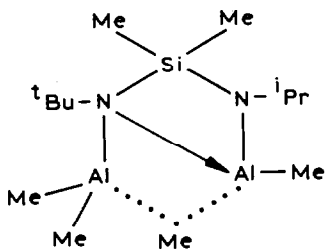
(b) Bei tieferen Temperaturen wechseln sich nur noch die sterisch am günstigsten stehenden Methylgruppen um die Brückenbindung ab, so dass zwangsläufig zwei Methylgruppen immer endständig stehen (Aufhebung der freien Rotation um die

Al-N-Bindungen):



Wie im Fall von I wird auch bei V bis  $-70^{\circ}\text{C}$  kein "Ausfrieren" einer Struktur möglich, wie wir sie für II im Festkörper finden.

Letztere "ausgefrorene Struktur" wird jedoch beim Derivat IV bei  $-70^{\circ}\text{C}$  erreicht. Während bei Raumtemperatur jeweils wie in den anderen Fällen entartete Singulets vor allem für die Aluminiummethylgruppen als auch Methylsilylgruppen gefunden werden, spalten bis  $-50^{\circ}\text{C}$  alle Signale so auf, wie man es für eine Struktur erwartet, in der keine Gerüstbewegung mehr stattfindet. Die in Fig. 4 getroffene Zuordnung der Signale orientiert sich an Vergleichsspektren [1,10–12]. Nimmt man an, dass das Stickstoffatom mit der t-Butylgruppe als Substituent, auf Grund deren grösseren induktiven Effektes, basischer ist als dasjenige mit der Isopropylgruppe, so folgt folgende "starre" Struktur, in der alle Substituenten durch eigene Resonanzsignale charakterisiert sind (im übrigen sind bei dieser Struktur auch wieder die Isomeren *RR* und *SS* denkbar).



Zusammenfassend kann man festhalten, dass die "innere Beweglichkeit" der Molekülgerüste in I, IV und V durch intramolekulare Säure-Base-Reaktionen zustande kommen. Ausgelöst werden letztere durch eines der beiden Stickstoffatome, das nur dreifach koordiniert ist und mit dem vierfach koordinierten in Konkurrenz um die Lewis-aciden Aluminiumatome steht.

### Die Kristall- und Molekülstruktur von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{H})\text{AlCl}_2$ (II)

#### Experimentelles

Ein Einkristall von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{H})\text{AlCl}_2$  (II) konnte durch Kristallisieren aus Hexanlösung gewonnen werden. Die Bestimmung der Raumgruppe erfolgte mit Filmmethoden, während die Gitterkonstanten anhand 14 ausgewählter Reflexe am Vierkreisdiffraktometer verfeinert wurden. Alle wesentlichen Daten zur Kristall- und Strukturbestimmung von II sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Wasserstoffatome konnten allesamt in der Differenzfouriersynthese lokalisiert werden. Um das Reflex/Parameterverhältnis jedoch in einem vernünftigen Rahmen zu halten, wurden

TABELLE 5

## DATEN ZUM KRISTALL UND ZUR STRUKTURBESTIMMUNG VON II

$C_{10}H_{25}AlCl_2N_2Si$  (299.30); monoklin; Raumgruppe  $P2_1/c$ . Gitterkonstanten:  $a$  1177.6(3),  $b$  1225.1(4),  $c$  1344.1(3) pm,  $\beta$  117.57(8)°;  $V$  1718.9 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>;  $Z$  = 4;  $D_x$  1.16 g cm<sup>-3</sup>. Absorptionskoeffizient:  $\mu$ (Mo- $K_\alpha$ ) 4.35 cm<sup>-1</sup>; Kristallabmessungen: ca. 0.1 × 0.3 × 0.3 mm<sup>3</sup>; Vierkreisdiffraktometer (Stoe, Darmstadt); Mo- $K_\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator. Messbereich:  $6 < 2\theta < 45^\circ$ ,  $\omega/2\theta$ -Scan, 2151 unabhängige Reflexe, davon 248 als "nicht beobachtet" eingestuft ( $F_0 \leq 3\sigma_{F_0}$ ); LP-Korrektur. 1903 beobachtete Reflexe/203 Parameter = 9.37/1; Strukturbestimmung: Direkte Methoden und Differenzfouriersynthesen.  $R$ -Wert  $\Sigma(|F_0| - |F_c|)/\Sigma|F_0| = 0.044$ ; Gewichtsschema: Verfeinerung von  $\Sigma(|F_0| - |F_c|/w)^2$  mit  $w = 3.541/(\sigma_F^2 + 0.00027 F^2)$ .

die Wasserstoffatome (ausser H am N(2)) zusammen mit den zugehörigen Kohlenstoffatomen als starre Gruppe behandelt (Tetraederwinkel, C–H 108 pm). Den Berechnungen ( $R$ -Wert 4.4%) liegen die Atomformfaktoren des SHELX-76-Systems [5] zugrunde, die  $F_o/F_c$ -Tabellen sind hinterlegt [13]. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in den Tabellen 6 und 7 aufgelistet.

*Diskussion der Kristall- und Molekülstruktur von II*

Von den vier Molekülen II innerhalb der Elementarzelle sind jeweils zwei zu einem "lockeren" zentrosymmetrischen Dimeren vereinigt, das in Fig. 5 dargestellt ist. Das Stickstoffatom N(2) hat vier verschiedene Liganden und muss daher als

TABELLE 6

DIE ORTSKOORDINATEN UND DER PARAMETER DES DEBYE-WALLER-FAKTORS FÜR DIE ATOME DER ASYMMETRISCHEN EINHEIT VON  $Me_2Si(N^tBu)(NH^iBu)AlCl_2^a$ 

| Atom  | $x/a$     | $y/b$     | $z/c$     | $B$ ( $\times 10^4$ pm <sup>2</sup> ) |
|-------|-----------|-----------|-----------|---------------------------------------|
| Al    | 0.6948(1) | 0.6062(1) | 0.2118(1) | 2.99(5)                               |
| Si    | 0.7748(1) | 0.4010(1) | 0.2774(1) | 2.90(5)                               |
| Cl(1) | 0.8087(1) | 0.7482(1) | 0.2636(1) | 5.48(6)                               |
| Cl(2) | 0.5068(1) | 0.6500(1) | 0.0797(1) | 4.69(5)                               |
| N(1)  | 0.7019(2) | 0.5035(2) | 0.3134(2) | 3.0(2)                                |
| N(2)  | 0.7615(2) | 0.4834(2) | 0.1562(2) | 2.9(2)                                |
| H     | 0.685(3)  | 0.458(3)  | 0.096(3)  | 5(1)                                  |
| C(1)  | 0.6877(4) | 0.2678(3) | 0.2256(3) | 5.0(3)                                |
| C(2)  | 0.9440(3) | 0.3678(3) | 0.3821(3) | 5.1(3)                                |
| C(3)  | 0.6446(3) | 0.5041(3) | 0.3913(3) | 3.6(3)                                |
| C(31) | 0.6565(4) | 0.6203(3) | 0.4384(3) | 5.3(4)                                |
| C(32) | 0.7172(4) | 0.4247(3) | 0.4895(3) | 5.3(3)                                |
| C(33) | 0.5027(4) | 0.4728(4) | 0.3278(4) | 5.9(4)                                |
| C(4)  | 0.8545(3) | 0.4915(3) | 0.1065(3) | 3.5(2)                                |
| C(41) | 0.8673(4) | 0.3784(3) | 0.0632(3) | 5.1(3)                                |
| C(42) | 0.9858(3) | 0.5333(3) | 0.1960(3) | 5.0(3)                                |
| C(43) | 0.7960(4) | 0.5726(3) | 0.0087(3) | 5.4(3)                                |

<sup>a</sup> Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte. Die angegebenen  $B$ -Werte des Temperaturfaktors  $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$  wurden nach Hamilton [31] aus den  $U_{ij}$ -Werten von Tabelle 7 berechnet.

TABELLE 7

DIE  $U_{ij}$ -WERTE ( $\times 10^3$ ) DES TEMPERATURFAKTORS  $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*))$  FÜR DIE IN TABELLE 6 AUFGEFÜHRTEN ATOME

| Atom  | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Al    | 39.1(5)  | 41.6(6)  | 36.6(5)  | 10.2(4)  | 20.8(4)  | 9.6(4)   |
| Si    | 43.1(5)  | 31.2(5)  | 36.1(5)  | 1.0(3)   | 18.6(4)  | 1.1(4)   |
| Cl(1) | 81.6(7)  | 47.0(5)  | 82.6(7)  | -14.4(5) | 40.5(6)  | -25.6(5) |
| Cl(2) | 52.0(6)  | 57.1(6)  | 55.2(6)  | 5.4(4)   | 13.1(4)  | 14.0(4)  |
| N(1)  | 45(2)    | 36(1)    | 38(1)    | 4(1)     | 24(1)    | 1(1)     |
| N(2)  | 37(1)    | 38(1)    | 37(1)    | -2(1)    | 19(1)    | 0(1)     |
| C(1)  | 92(3)    | 42(2)    | 60(2)    | -6(2)    | 38(2)    | -22(2)   |
| C(2)  | 61(2)    | 71(3)    | 56(2)    | 10(2)    | 23(2)    | 16(2)    |
| C(3)  | 51(2)    | 51(2)    | 43(2)    | 1(2)     | 30(2)    | -2(2)    |
| C(31) | 85(3)    | 65(3)    | 70(3)    | -9(2)    | 51(2)    | 9(2)     |
| C(32) | 88(3)    | 70(3)    | 55(2)    | 16(2)    | 42(2)    | 10(2)    |
| C(33) | 60(3)    | 102(4)   | 77(3)    | 5(3)     | 44(2)    | -9(2)    |
| C(4)  | 44(2)    | 53(2)    | 46(2)    | -2(2)    | 28(2)    | -4(2)    |
| C(41) | 59(2)    | 74(3)    | 72(3)    | -19(2)   | 41(2)    | -1(2)    |
| C(42) | 45(2)    | 82(3)    | 68(3)    | -9(2)    | 29(2)    | -12(2)   |
| C(43) | 78(3)    | 82(3)    | 64(3)    | 17(2)    | 48(2)    | -1(2)    |

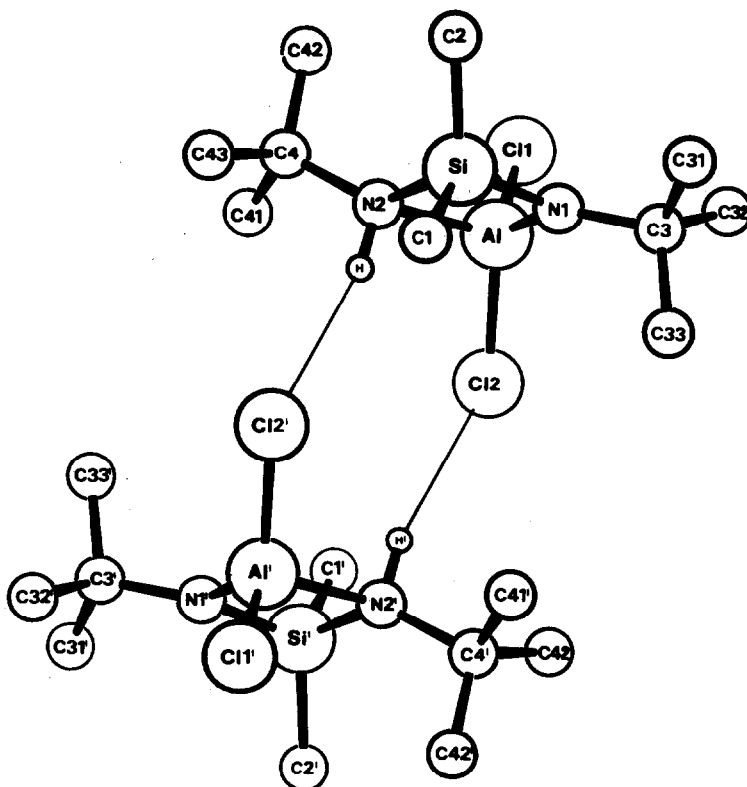


Fig. 5. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{BuH})\text{AlCl}_2$  (II) zur Verdeutlichung der "Dimerenbildung". Wasserstoffatome an den C-Atomen sind nicht gezeichnet!

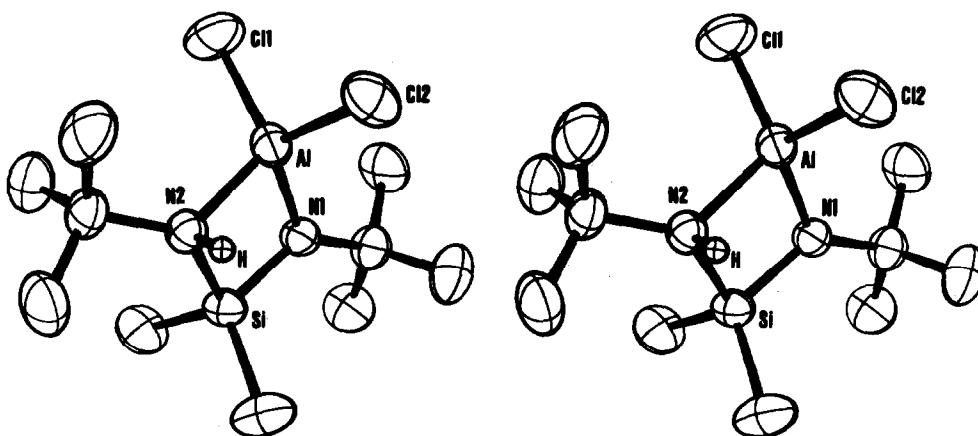


Fig. 6. Stereoskopische Darstellung [32] der Molekülstruktur der asymmetrischen Einheit von II. Zur Bezeichnung der Kohlenstoffatome vgl. Fig. 5!

Chiralitätszentrum angesehen werden. Die in der Kristallstruktur gefundenen Molekülpaare setzen sich, auf Grund der Zentrosymmetrie ihrer Punktlage, aus den beiden entgegengesetzten Enantiomeren *R* und *S* zusammen.

Die chemische Triebkraft zur Bildung der Enantiomerenpaare in der Kristallstruktur von II scheint ihre Ursache in der Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken zu haben. Der gefundene Abstand  $\text{H} \cdots \text{Cl}(2)'$  ist mit 273.9 pm deutlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von H und Cl (290–335 pm [14]). Hierbei ist weiterhin zu bedenken, dass der mittels Röntgenbeugung bestimmte N–H-Abstand von 94(3) pm auf Grund des methodischen Fehlers sicher zu klein ist (beim  $\text{NH}_4^+$ -Ion findet man mit Neutronenbeugung einen Wert von 103 pm [15]), und damit der  $\text{H} \cdots \text{Cl}(2)'$ -Abstand zu lang! Auch im Vergleich mit anderen Verbindungen ( $\text{Me}_3\text{NHCl}$ :  $\text{H} \cdots \text{Cl}$  300 [16],  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ :  $\text{H} \cdots \text{Cl}$  311 [17],  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ :  $\text{H} \cdots \text{Cl}$  320 pm [18]), ist der hier beobachtete Abstand sehr kurz; dementsprechend ist auch der Winkel  $\text{N}(2)\text{--H} \cdots \text{Cl}(2)$   $164^\circ$  aussergewöhnlich stumpf. Zwischen den dimeren Einheiten sind nur Van-der-Waals-Kräfte wirksam (z.B. beträgt der kürzeste  $\text{Al} \cdots \text{Cl}$ -Abstand 471 pm), was schliesslich zu einer "maximal dichtesten molekularen" Packung [7] führt.

Zur Betrachtung der intramolekularen Bindungsverhältnisse ist als Ergebnis der Strukturbestimmung II in Fig. 6 nochmals gesondert herausgezeichnet und die Abstände und Winkel in Tab. 8 zusammengestellt. Wie sofort ersichtlich, handelt es sich bei II um eine Ringverbindung, die offenbar dadurch entsteht, dass die Lewis-Base N(2) der Lewis-Säure Al auf Bindungsabstand nahe kommt (vgl. Einleitung). Der aus den Atomen Si, N(1), Al und N(2) bestehende Vierring kann innerhalb der Messgenauigkeit als eben bezeichnet werden. Die Hauptlast der Ringspannung trägt das Aluminiumatom, wie aus dem Vergleich der Winkel von Tab. 8 folgt. Während das Stickstoffatom N(1) trigonal planar koordiniert ist ( $sp^2$ -Hybridisierung), hat das Atom N(2) verzerrt tetraedrische Umgebung. Bemerkenswert sind vor allem die kleinen H–N(2)–Al- und H–N(2)–Si-Winkel (Tab. 8), die wir auf sterische Gründe zurückführen (die *t*-Butylgruppe C(4) weicht hierdurch der Methylgruppe von C(2) aus!). Ebenso tetraedrisch verzerrte Koordinationsfiguren besitzen die Atome Si und Al.

TABELLE 8

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) IN II (Bei den Standardabweichungen in Klammern wurde die Ortskoordinatengenauigkeit berücksichtigt)

|                                                 |          |                  |          |                  |          |
|-------------------------------------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|
| Al-Cl(1)                                        | 210.9(1) | Cl(1)-Al-Cl(2)   | 108.6(1) | N(1)-Si-N(2)     | 90.0(1)  |
| Al-Cl(2)                                        | 216.8(1) | Cl(1)-Al-N(1)    | 121.2(1) | N(1)-Si-C(1)     | 118.8(2) |
| Al-N(1)                                         | 183.0(2) | Cl(1)-Al-N(2)    | 116.5(1) | N(1)-Si-C(2)     | 116.4(2) |
| Al-N(2)                                         | 199.4(2) | Cl(2)-Al-N(1)    | 117.2(1) | N(2)-Si-C(1)     | 109.6(1) |
|                                                 |          | Cl(2)-Al-N(2)    | 108.0(1) | N(2)-Si-C(2)     | 113.9(1) |
| Si-N(1)                                         | 171.2(2) | N(1)-Al-N(2)     | 82.6(1)  | C(1)-Si-C(2)     | 107.3(2) |
| Si-N(2)                                         | 186.1(2) |                  |          |                  |          |
| Si-C(1)                                         | 188.2(3) | Si-N(1)-Al       | 98.6(1)  | Si-N(2)-Al       | 88.3(1)  |
| Si-C(2)                                         | 187.6(3) | Si-N(1)-C(3)     | 130.8(2) | Si-N(2)-H        | 103(2)   |
| N(1)-C(3)                                       | 148.5(4) | Al-N(1)-C(3)     | 130.1(2) | Si-N(2)-C(4)     | 129.1(2) |
| N(2)-H                                          | 94(3)    |                  |          | Al-N(2)-H        | 101(2)   |
| N(2)-C(4)                                       | 152.8(4) | N(1)-C(3)-C(31)  | 108.1(3) | Al-N(2)-C(4)     | 126.9(2) |
|                                                 |          | N(1)-C(3)-C(32)  | 110.4(3) | H-N(2)-C(4)      | 104(2)   |
|                                                 |          | N(1)-C(3)-C(33)  | 109.9(3) |                  |          |
| C(3)-C(31)                                      | 153.7(5) | C(31)-C(3)-C(32) | 108.9(3) | N(2)-C(4)-C(41)  | 108.8(3) |
| C(3)-C(32)                                      | 154.2(4) | C(31)-C(3)-C(33) | 109.2(3) | N(2)-C(4)-C(42)  | 110.1(2) |
| C(3)-C(33)                                      | 153.3(5) | C(32)-C(3)-C(33) | 110.4(3) | N(2)-C(4)-C(43)  | 106.7(3) |
| C(4)-C(41)                                      | 153.7(5) |                  |          | C(41)-C(4)-C(42) | 110.9(3) |
| C(4)-C(42)                                      | 154.2(4) |                  |          | C(41)-C(4)-C(43) | 110.1(3) |
| C(4)-C(43)                                      | 153.2(5) |                  |          | C(42)-C(4)-C(43) | 110.2(3) |
| <i>Intramolekulare "nichtbindende" Abstände</i> |          |                  |          |                  |          |
| N(1) ··· N(2)                                   | 252.7(3) |                  |          |                  |          |
| Al ··· Si                                       | 268.6(1) |                  |          |                  |          |

Die Bindungen, die von dem Aluminium- und Siliciumatom zum  $\lambda^3$ -Stickstoffatom ausgehen, sind mit 183.0(2) und 171.2(2) pm erwartungsgemäss kürzer als diejenigen zu dem  $\lambda^4$ -Stickstoffatom (199.4(2) bzw. 186.1(2) pm). Die Unterschiede in den Bindungslängen sind bei beiden Atomen gleichartig ( $\lambda^4$ -N-Al um 8.7% >  $\lambda^3$ -N-Al bzw.  $\lambda^4$ -N-Si um 9% >  $\lambda^3$ -N-Si). Daraus folgt, dass die als Donor-Akzeptor zu bezeichnende N(2)-Al-Bindung keineswegs durch einen besonderen grossen Abstand charakterisiert ist. Sie liegt in einem Bereich, wie er auch bei anderen vergleichbaren Al-N-Verbindungen gefunden wurde ( $\text{Me}_3\text{Al}(\text{NPh}_2)\text{AlMe}_2$ : N-Al 200.5 [9],  $(\text{Me}_2\text{AlNMe}_2)_2$ : N-Al 195.5 bzw. 197.2 [19],  $(\text{Cl}_2\text{AlNMe}_2)_2$ : N-Al 191.0(4) pm [20], bzw. Molekül I, siehe weiter vorne!). Andererseits ist der Si-N(2)-Bindungsabstand aussergewöhnlich lang und um 4.4 pm länger als der bisher längste bekannte Si-N-Abstand [21]. Ganz offensichtlich geht die Al-N(2)-Bindungsbildung auch auf Kosten der "Elektronendichte" in der Si-N(2)-Bindung.

Die Al-Cl-Bindungslängen (Tab. 3) liegen im erwarteten Bereich und sind mit entsprechenden Abständen in bekannten AlCl-Aminaddukten vergleichbar ( $(\text{Cl}_2\text{AlNMe}_2)_2$ : Al-Cl 212.3 und 208.8 pm [20] bzw.  $\text{AlCl}_3\text{NMe}_3$ : Al-Cl 212 pm [22]). Bemerkenswert ist der relativ grosse Unterschied in den Abständen zwischen Al-Cl(1) und Al-Cl(2). Wir vermuten, dass sich bei der Bindungslänge von Al-Cl(2) die intermolekulare H ··· Cl-Brücke in der Kristallstruktur (siehe weiter oben) auswirkt, die zu einer Verlängerung führen muss.

Auf Grund der gleichartigen Strukturelemente ähnelt Molekül II dem weiter vorne vorgestellte Molekül I, insbesondere in den Abständen um das dreifach



TABELLE 9

DATEN ZUM KRISTALL UND ZUR STRUKTURBESTIMMUNG VON  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{InMe}]_2$  (III)

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{In}_2\text{N}_4\text{Si}_2$  (660.51); monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a$  1132.3(4),  
 $b$  868.8(3),  $c$  1794.4(8) pm,  $\beta$  117.4(1)°;  $V$   $1567.2 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  
 $Z = 2$ ;  $D_x$  1.40 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$  15.1 cm<sup>-1</sup>; Vierkreisdiffraktometer  
 (Stoe, Darmstadt), Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega/2\theta$ -scan,  
 LP-Korrektur; Kristall:  $0.30 \times 0.18 \times 0.12$  mm<sup>3</sup>;  $R$ -Wert: 0.028; 3121 Re-  
 flexe, davon 389 als "nicht beobachtet" eingestuft; Strukturbestim-  
 mung: Schweratommethode; Gewichtsschema: Verfeinerung von  
 $\Sigma(\|F_0| - |F_c||/W)^2$  mit  $W = 3.164/(\sigma_F^2 + 0.00017F^2)$ .

koordinierte Stickstoffatom N(1). Im Unterschied zu I ist bei II die Winkelsumme um N(1) jedoch nahe bei 360° (I: 357, II; 359.5°).

Die Kristall- und Molekülstruktur von  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{InMe}]_2$  (III)*Experimentelles*

Einen Einkristall von III erhielten wir durch Kristallisation einer benzolischen Lösung der Verbindung [1]. Die monokline Raumgruppe und vorläufige Gitterkonstanten wurden über Filmmethoden bestimmt. Eine Verfeinerung der Konstanten erfolgte mittels 15 ausgesuchter Reflexe ( $20^\circ < 2\theta < 32^\circ$ ) am Vierkreisdiffraktometer. Alle wesentliche Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind in Tab. 9 zusammengestellt. Bei der Berechnung der Struktur ( $R$ -Wert 2.8%) wurden die Wasserstoffatome der Methylgruppen, die wie alle Leichtatome aus einer Differenzfouriersynthese folgten, auf einen festen C-H-Wert von 108 pm und in

TABELLE 10

DIE ORTSKOORDINATEN UND DER PARAMETER DES DEBYE-WALLER-FAKTORS FÜR DIE ATOME DER ASYMMETRISCHEN EINHEIT VON  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{InMe}]_2^a$ 

| Atom  | $x/a$      | $y/b$      | $z/c$      | $B$ ( $\times 10^4$ pm <sup>2</sup> ) |
|-------|------------|------------|------------|---------------------------------------|
| In    | 0.06787(2) | 0.09115(3) | 0.08967(2) | 3.03(2)                               |
| Si    | 0.2456(1)  | -0.1266(1) | 0.0698(1)  | 3.5(2)                                |
| N(1)  | 0.2159(3)  | -0.0763(3) | 0.1509(2)  | 3.6(3)                                |
| N(2)  | 0.1341(3)  | 0.0093(3)  | -0.0058(2) | 2.9(3)                                |
| C(3)  | 0.1980(5)  | -0.3305(5) | 0.0316(3)  | 4.9(4)                                |
| C(4)  | 0.4263(5)  | -0.1249(7) | 0.0932(4)  | 6.5(5)                                |
| C(5)  | 0.0953(6)  | 0.3116(5)  | 0.1502(3)  | 5.8(5)                                |
| C(1)  | 0.2855(4)  | -0.1160(5) | 0.2413(3)  | 4.8(5)                                |
| C(11) | 0.3074(6)  | -0.2892(6) | 0.2527(4)  | 7.1(7)                                |
| C(12) | 0.2025(8)  | -0.069(1)  | 0.2847(4)  | 8.5(7)                                |
| C(13) | 0.4192(7)  | -0.038(1)  | 0.2845(4)  | 9.9(8)                                |
| C(2)  | 0.1845(4)  | 0.1260(5)  | -0.0475(3) | 3.7(4)                                |
| C(21) | 0.2099(6)  | 0.0482(7)  | -0.1139(3) | 5.7(5)                                |
| C(22) | 0.3114(5)  | 0.2066(6)  | 0.0171(4)  | 5.7(5)                                |
| C(23) | 0.0832(4)  | 0.2539(5)  | -0.0857(3) | 5.2(5)                                |

<sup>a</sup> Die angegebenen  $B$ -Werte des Temperaturfaktors  $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$  wurden nach Hamilton [31] aus den  $U_{ij}$ -Werten von Tab. 11 berechnet.

TABELLE 11

DIE  $U_{ij}$ -WERTE ( $\times 10^3$ ) DES TEMPERATURFAKTORS  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klib^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$  FÜR DIE IN TAB. 10 AUFGEFÜHRTEN ATOME

| Atom  | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| In    | 44.0(2)  | 36.3(1)  | 38.0(2)  | -4.3(1)  | 21.8(1)  | -1.7(1)  |
| Si    | 42.2(5)  | 46.0(5)  | 50.2(7)  | 4.0(5)   | 24.7(5)  | 5.5(4)   |
| N(1)  | 47(2)    | 48(2)    | 39(2)    | 3(1)     | 19(1)    | 4(1)     |
| N(2)  | 41(1)    | 37(1)    | 40(2)    | -2(1)    | 26(1)    | -3(1)    |
| C(3)  | 76(3)    | 46(2)    | 64(3)    | 1(2)     | 33(2)    | 11(2)    |
| C(4)  | 50(3)    | 103(4)   | 100(5)   | 29(3)    | 42(3)    | 22(3)    |
| C(5)  | 98(4)    | 53(3)    | 66(3)    | -22(2)   | 31(3)    | 1(3)     |
| C(1)  | 60(3)    | 70(3)    | 43(3)    | 10(2)    | 18(2)    | 0(2)     |
| C(11) | 106(4)   | 83(4)    | 76(4)    | 36(3)    | 40(3)    | 24(3)    |
| C(12) | 133(6)   | 149(6)   | 47(3)    | 20(4)    | 45(4)    | 59(5)    |
| C(13) | 107(5)   | 166(7)   | 57(4)    | 11(5)    | -1(4)    | -54(5)   |
| C(2)  | 43(2)    | 54(2)    | 54(3)    | 4(2)     | 30(2)    | -6(2)    |
| C(21) | 85(4)    | 86(3)    | 72(4)    | 0(3)     | 59(3)    | -3(3)    |
| C(22) | 60(3)    | 70(3)    | 83(4)    | 4(3)     | 28(3)    | -21(2)   |
| C(23) | 63(3)    | 56(3)    | 82(4)    | 22(3)    | 38(3)    | -4(2)    |

gestaffelter Konformation festgelegt. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 10 und 11 aufgeführt. Eine Liste der  $F_o/F_c$ -Werte ist zugänglich [23]; den  $F_c$ -Werten liegen die Atomformfaktoren des SHELX-Programms [5] zugrunde.

#### Diskussion der Kristall- und Molekülstruktur von III

Die Kristallstruktur von III besteht aus einer dichtesten Van-der-Waals-Packung [7] von Molekülen des Formeltyps  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{InMe}]_2$ . Es liegen demnach keine Monomeren mit dreibändigem Indiumatom vor, sondern ausschliesslich Dimere, die durch intermolekulare Reaktion entstehen. In Fig. 7 ist das zentrosymmetrische Dimer dargestellt. Das Grundgerüst besteht aus drei kantenverknüpften Vierringen, die annähernd senkrecht zueinander stehen. Die Abstände und Winkel innerhalb des Moleküls sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Ganz auffällig ist die grosse Ähnlichkeit der vorliegenden Verbindung mit dem Dimeren  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{Sn}]_2$  (VI), das neben dem Monomer in der Kristallstruktur von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{Sn}$  auftritt [24]. Ein formaler Austausch des  $\text{Sn}^{\text{II}}$  in letzterem Molekül VI gegen die Me-In-Gruppe führt die beiden dimeren Einheiten strukturell ineinander über. In Tabelle 13 sind zur besseren Übersicht vergleichbare Abstände in den beiden Molekülen III und VI gegenübergestellt. Der einzige Unterschied in den beiden Molekülen III und VI besteht im zentralen  $\text{N}_2\text{El}_2$ -Vierring. Während bei VI die beiden Seiten des verzerrten  $\text{N}_2\text{Sn}_2$ -Rechtecks unterschiedlich sind, sind sie im Molekül III annähernd gleich und bilden somit fast ein Quadrat (Tab. 13). Dieser strukturelle Befund lässt sich direkt in eine chemische Aussage kleiden: bei VI kann deutlich zwischen der  $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ -Donorbindung und der  $\text{N}-\text{Sn}$ -Einfachbindung unterschieden werden. Die Lewis-Acidität des Zinnatoms im Monomer  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{Sn}$  ist also nicht aussergewöhnlich gross. Ganz anders verhält es sich im Fall von III: in diesem Molekül erfolgt offenbar ein vollständiger "Ladungsausgleich", entsprechend einer grösseren Lewis-Acidität des Indiumatoms im Vergleich zum Zinnatom in VI. Formelmässig lässt sich der Unterschied der

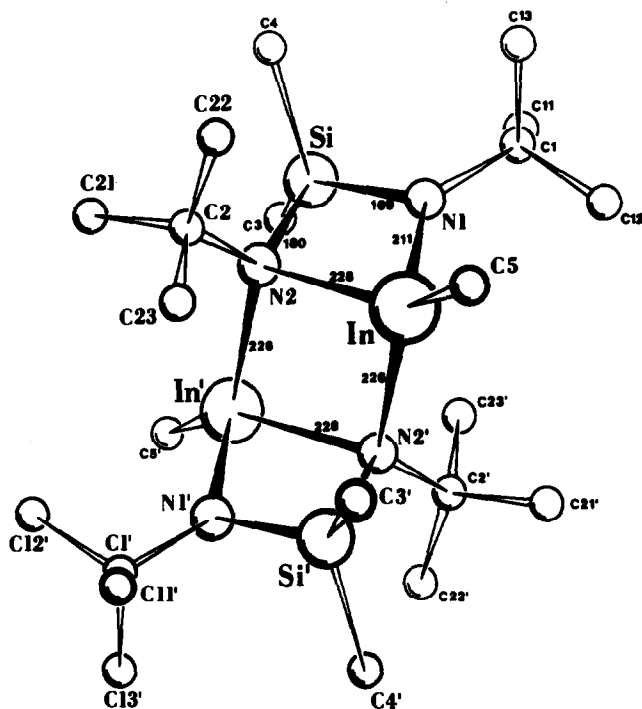
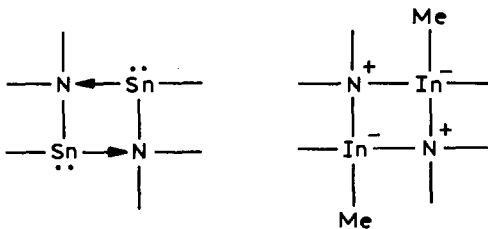


Fig. 7. Die Struktur des zentrosymmetrischen Dimeren  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{InMe}]_2$  (III). Die Methylgruppen sind ohne Wasserstoffatome gezeichnet! Die aufgerundeten Abstände sind in pm angegeben (vgl. Tab. 12).

Bindungen in den beiden Verbindungen wie folgt ausdrücken:



Während die Zinnatome in VI Bindungswinkel nahe  $90^\circ$  anstreben, versucht das vierfach koordinierte Indiumatom in III eher der Tetraedergeometrie nahe zu kommen (vgl.  $\text{N}(1)\text{-In-N}(2')$ -Winkel in Tab. 13 und Winkel am In in Tab. 12).

Die Abstände des Indiumatoms zu den  $\lambda^4\text{-N}$ -Atomen sowie zur Methylgruppe ( $\text{In-C}(5)$ , Tab. 12) sind mit entsprechenden in anderen Indiumamiden bzw. Methylderivaten vergleichbar ( $\text{N-In}$  219.5  $\text{C-In}$  214 pm in  $(\text{Me}_2\text{InNCMe}_2)_2$  [25],  $\text{N-In}$  223.6,  $\text{C-In}$  217 pm in  $(\text{Me}_2\text{N-InMe}_2)_2$  [26],  $\text{C-In}$  218 pm in  $\text{Me}_2\text{InCl}$  [27],  $\text{C-In}$  213.9(8),  $\text{N-In}$  220.9(5) pm in  $\text{MeInCl}_2\text{NH}_2\text{-}^i\text{Bu}$  [28]). Erstaunlich ist, dass trotz vierfacher Koordination am Indiumatom in III der  $\text{In-C}(5)$ -Abstand kürzer ist als der  $\text{In-C}$ -Abstand (219.6 pm) im "sterisch abgeschirmten" Molekül  $\text{In}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  [29], das als einzig bisher bekannte Organylindiumverbindung ein  $\lambda^3\text{-In}$ -Atom enthält. Erwartungsgemäss fällt die  $\text{In-}\lambda^3\text{-N}$ -Bindungslänge ( $\text{In-N}(1)$ , Tab. 12) besonders aus dem Rahmen, da in diesem Fall das gebundene Stickstoffatom  $sp^2$  hybridisiert ist.

TABELLE 12

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) in III (mit Standardabweichungen (Ortskoordinatengenauigkeiten) in Klammern)

|                       |          |               |          |
|-----------------------|----------|---------------|----------|
| In-N(1)               | 210.7(3) | N(1)-In-N(2)  | 73.6(1)  |
| In-N(2)               | 227.7(4) | N(1)-In-N(2') | 113.6(1) |
| In-N(2')              | 225.6(4) | N(1)-In-C(5)  | 117.1(1) |
| In-C(5)               | 215.3(5) | N(2)-In-N(2') | 87.8(1)  |
|                       |          | N(2)-In-C(5)  | 129.5(2) |
|                       |          | N(2')-In-C(5) | 123.2(2) |
| Si-N(1)               | 169.4(4) |               |          |
| Si-N(2)               | 180.3(3) | N(1)-Si-N(2)  | 97.5(2)  |
| Si-C(3)               | 188.6(4) | N(1)-Si-C(3)  | 114.7(2) |
| Si-C(4)               | 189.1(6) | N(1)-Si-C(4)  | 115.4(2) |
|                       |          | N(2)-Si-C(3)  | 111.0(2) |
| N(1)-C(1)             | 148.1(5) | N(2)-Si-C(4)  | 118.2(2) |
| N(2)-C(2)             | 151.8(6) | C(3)-Si-C(4)  | 100.8(3) |
| <i>Mittelwerte:</i>   |          | In-N(1)-Si    | 98.9(1)  |
|                       |          | In-N(1)-C(1)  | 128.8(3) |
| <i>t-Butylgruppen</i> |          | Si-N(1)-C(1)  | 131.6(3) |
| C-C                   | 152.0(2) |               |          |
| N(1)-C(1)-C(11,12,13) | 110.7(4) | In-N(2)-In'   | 92.2(1)  |
| N(2)-C(2)-C(21,22,23) | 110.3(4) | In-N(2)-Si    | 89.8(1)  |
|                       |          | In-N(2)-C(2)  | 119.4(2) |
|                       |          | In'-N(2)-Si   | 113.1(1) |
|                       |          | In'-N(2)-C(2) | 115.1(1) |
|                       |          | Si-N(2)-C(2)  | 121.1(2) |

TABELLE 13

VERGLEICH EINIGER BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) IN DEN "DIMEREN"  $[Me_2Si(N^iBu)_2Sn]_2$  (VI) [24] und  $[Me_2Si(N^iBu)_2InMe]_2$  (III)

|          | Abstände |         |               | Winkel  |         |
|----------|----------|---------|---------------|---------|---------|
|          | VI       | III     |               | VI      | in III  |
|          | El = Sn  | El = In |               | El = Sn | El = In |
| Si-N(1)  | 170.5    | 169.4   | El-N(1)-Si    | 100     | 99      |
| Si-N(2)  | 180.5    | 180.3   | El-N(2)-Si    | 92      | 90      |
| El-N(1)  | 210.1    | 210.7   | N(1)-Si-N(2)  | 95      | 98      |
|          |          |         | N(1)-In-N(2)  | 73      | 74      |
| El-N(2)  | 224.4    | 227.7   | El-N(2)-El'   | 97      | 92      |
| El-N(2') | 238.9    | 225.6   | N(2)-El-N(2') | 83      | 88      |
|          |          |         | N(1)-El-N(2') | 104     | 114     |

*Zur Struktur von  $[Me_2Si(N^iBu)_2InMe]_2$  (III) in Lösung*

Aufgrund der in Fig. 7 dargestellten Molekülstruktur sollte man im  $^1H$ -NMR-Spektrum einer Lösung von III neben dem Resonanzsignal der Methylgruppe am Indiumatom jeweils zwei Signale für die Methylgruppen an den Siliciumatomen sowie für diejenigen der *t*-Butylgruppen erwarten, entsprechend der unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Bei Raumtemperatur findet man für die Methylsilylgruppen und die *t*-Butylgruppen jedoch nur entartete Singulets ( $^1H$ -NMR in Benzen:  $\delta$  0.47(1.0)s, 0.48(2.0)s und 1.33(3.0)s ppm). Während III in der Gasphase

zwar monomer vorliegt [1] ist es, wie Molmassenbestimmungen zeigen, in Lösung auf jeden Fall dimer [1]. Intramolekulare Bewegungen, ähnlich dem explizit untersuchten Molekül I (siehe weiter vorne), könnten hierfür verantwortlich sein, wobei die  $\lambda^3$ -N-Atome mit den  $\lambda^4$ -N-Atomen in III um die Indiumatome konkurrieren. Wegen der schlechten Löslichkeit von III lassen sich jedoch keine Tieftemperatur-spektren anfertigen, die diese Vermutung bestätigen.

### Experimenteller Teil

IV wird in einer Stock'schen Vakuumapparatur unter  $N_2$  dargestellt. Die C, H, N-Analysen wurden von der Firma Beller, Göttingen, durchgeführt.

#### *(t-Butylamino-isopropylamino)dimethylsilan (VII)*

Zu 20 ml (0.119 Mol) Isopropylamino-dimethyl-chlorsilan [30] in 300 ml Hexan werden innerhalb 1 h unter kräftigem Rühren 25 ml (0.238 Mol) t-Butylamin getropft, wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Nach 3 h Erhitzen am Rückfluss filtriert man vom Niederschlag ab und wäscht mit  $2 \times 100$  ml Hexan nach. Das Hexan wird abdestilliert und die verbleibende Flüssigkeit an einer Spaltrohrkolonne fraktioniert. Bei  $64^\circ C/13$  Torr destillieren 6.3 g (0.033 Mol, 28%) an VII als klare, farblose Flüssigkeit.  $^1H$ -NMR (Benzen,  $\delta$ -Werte): 0.09 (2.0) s (Si- $CH_3$ ), 0.98 (2.0) d (CH- $CH_3$ ), 1.12 ppm (3.0) s (C- $CH_3$ ). Anal. von VII: Gef.: C, 57.40; H, 12.71; N, 15.01.  $C_9H_{24}N_2Si$  (188.39) ber.: C, 57.38; H, 12.84; N, 14.87%.

#### *2,4,4,6-Tetramethyl-3-isopropyl-5-t-butyl-2,6-dialumina-3,5-diaza-4-silaheptan (IV)*

Zu 1.6 g (0.0085 Mol) (t-Butylamino-isopropylamino)dimethylsilan (VII, siehe oben) in 3 ml Benzen tropft man 1.4 g (0.0097 Mol)  $Me_6Al_2$ , das in 8 ml Hexan gelöst ist. Aus der leicht erwärmten Reaktionslösung entweicht das Methangas. Der nach Abzug der Lösungsmittel verbleibende Rückstand wird bei  $70^\circ C/10^{-3}$  Torr zweimal sublimiert. Hiernach erhält man 1.68 g (0.0056 Mol, 66%) eines wachsartigen, farblosen Pulvers IV, das bei  $171^\circ C$  schmilzt.  $^1H$ -NMR (Toluen- $d_8$ ,  $\delta$ -Werte): (a) bei  $32^\circ C$ : 0.22 (4.0) s (Al- $CH_3$ ), 0.31 (2.0) s (Si- $CH_3$ ), 1.06 (2.0) d (CH- $CH_3$ ), 1.10 ppm (3.0) s (C- $CH_3$ ). (b) bei  $-70^\circ C$ : -0.45 (1.0) s (Al- $CH_3$ ), -0.36 (1.0) s (Al- $CH_3$ ), -0.33 (1.0) s (Al- $CH_3$ ), 0.09 (1.0) s (Si- $CH_3$ ), 0.15 (1.0) s (Al- $CH_3$ ), 0.30 (1.0) s (Si- $CH_3$ ), 1.05 (2.0) d (CH- $CH_3$ ), 1.08 (3.0) s (C- $CH_3$ ). Anal. von IV: Gef.: C, 51.77; H, 11.19; Al, 17.20; N, 9.28.  $C_{13}H_{34}Al_2N_2Si$  (300.47) ber.: C, 51.97; H, 11.40; Al, 17.96; N, 9.32%.

#### Rechnungen

Alle Berechnungen wurden am Rechenzentrum der TU Braunschweig mit Hilfe des SHELX-Programmsystems durchgeführt.

#### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemische Industrie für grosszügige Unterstützung.

#### Literatur

- 1 M. Veith, H. Lange, A. Belo und O. Recktenwald, Chem. Ber., 118 (1985) 1600.
- 2 Die Verbindung II ist ebenso wie I und III durch unterschiedliche, temperaturabhängige NMR-

- Spektren charakterisiert. Weitere Einzelheiten: M. Veith und A. Belo, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 3 J. Timmermans, *Phys. Chem. Solids*, 18 (1961) 1.
  - 4 P. Main, S. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M.M. Woolfson, *Multan 78 - Computer-Program*, England (1978).
  - 5 G.M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, England (1976).
  - 6 H. Lange, *Dissertation*, TU Braunschweig (1982).
  - 7 A.I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York (1961).
  - 8 J.F. Malone und W.S. McDonald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2646.
  - 9 V.R. Magnuson und G.D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2544.
  - 10 T.B. Stanford und K.L. Henold, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2426.
  - 11 E.A. Jeffery und T. Mole, *Austr. J. Chem.*, 26 (1973) 739.
  - 12 J.E. Rie und J.P. Oliver, *J. Organomet. Chem.*, 133 (1977) 147.
  - 13 W. Frank, *Dissertation*, TU Braunschweig (1985).
  - 14 J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Harper and Row, New York, 1983, S. 843.
  - 15 A.F. Wells, *Structural Inorg. Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford 1984, S. 792.
  - 16 J. Lindgren und I. Olovsson, *Acta Cryst.*, B24 (1968) 554.
  - 17 J. Lindgren und I. Olovsson, *Acta Cryst.*, B24 (1968) 549.
  - 18 V.M. Padmanabhan, H.G. Smith und S.W. Petersen, *Acta Cryst.*, 22 (1967) 928.
  - 19 H. Hess, A. Hinderer und S. Steinhauser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 377 (1970) 1.
  - 20 A. Ahmed, W. Schwarz und H. Hess, *Acta Cryst.*, B33 (1977) 3574.
  - 21 T. Blumenthal, U. Wannagat, D.J. Brauer und H. Bürger, *Monatsh. Chem.*, 114 (1983) 1271.
  - 22 D.F. Grant, R.C.G. Killean und J.L. Lawrence, *Acta Cryst.*, B25 (1969) 377.
  - 23 O. Recktenwald, *Dissertation*, TU Braunschweig (1982).
  - 24 M. Veith, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 7.
  - 25 F. Weller und U. Müller, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2039.
  - 26 K. Mertz, S. Schwarz, B. Eberwein, J. Weidlein, H. Hess und H.D. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 429 (1977) 99.
  - 27 H.D. Hansen, K. Mertz, E. Veigel und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 410 (1974) 156.
  - 28 M. Veith und O. Recktenwald, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 19.
  - 29 A.J. Carty, M.J.S. Gynane, M.F. Lappert, S.J. Miles, A. Singh und N.J. Taylor, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3637.
  - 30 U. Wannagat und G. Schreiner, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 1889.
  - 31 W.C. Hamilton, *Acta Cryst.*, 12 (1959) 609.
  - 32 C.K. Johnson, *ORTEP-II*, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794, 1971.
  - 33 Ausbeute an I: 34%; I sublimiert bei 130°C/0.001 atm.