

## Polysulfonylamine

### XXVII \*. Synthese von Dimethylindium- und Bis(trimethylsilylmethyl)indium-dimesylamid sowie Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InN}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$

Armand Blaschette \*, Axel Michalides und Peter G. Jones \*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Hagenring 30, W-3300 Braunschweig (Deutschland)*

(Eingegangen den 31. Januar 1991)

#### Abstract

The compounds  $\text{R}_2\text{InN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  [ $\text{R} = \text{Me}$  (1),  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  (2)] have been prepared by acidolysis of  $\text{R}_3\text{In}$  with  $(\text{MeSO}_2)_2\text{NH}$ . **2** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1$  with  $a = 1857.9(8)$ ,  $b = 1207.2(5)$ ,  $c = 1954.8(8)$  pm,  $\beta = 108.60(3)^\circ$ ,  $U = 4.155 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 8$  monomers. The asymmetric unit contains two crystallographically independent dimers, in which the indium atoms are linked by two N–S–O bridges originating from two  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$  ligands to form an eight-membered  $[\text{InNSO}]_2$  ring (In–N 232–235, In–O 230–239 pm, C–In–C 136–150°). Additionally, the two  $\text{MeSO}_2$  groups exocyclic to the eight-membered ring are weakly linked to the indium atoms in four-membered  $[\text{InNSO}]$  chelate rings (In  $\cdots$  O 253–261 pm). The indium atoms are thus five coordinate with very distorted (because of the four-membered rings) trigonal bipyramidal stereochemistry (O–In  $\cdots$  O 141–146°, N–In  $\cdots$  O ca. 58°), and are 6.3–25.8 pm out of the  $\text{NC}_2$  planes formed by the equatorial donor atoms.

#### Zusammenfassung

Die Verbindungen  $\text{R}_2\text{InN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  [ $\text{R} = \text{Me}$  (1),  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  (2)] wurden durch Acidolyse von  $\text{R}_3\text{In}$  mit  $(\text{MeSO}_2)_2\text{NH}$  hergestellt. **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit  $a = 1857.9(8)$ ,  $b = 1207.2(5)$ ,  $c = 1954.8(8)$  pm,  $\beta = 108.60(3)^\circ$ ,  $U = 4.155 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 8$  Monomere. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige dimere Moleküle. Die Indiumatome sind über zwei aus verschiedenen  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$ -Liganden stammende N–S–O-Brücken zu einem achtegliedrigen  $[\text{InNSO}]_2$ -Ring verknüpft (In–N 232–235, In–O 230–239 pm, C–In–C 136–150°). Durch schwache Wechselwirkungen der beiden exocyclischen  $\text{MeSO}_2$ -Gruppen mit den Indiumatomen entstehen zwei zusätzliche viergliedrige  $[\text{InNSO}]$ -Chelatringe (In  $\cdots$  O 253–261 pm). Insgesamt ist jedes Indiumatom pentakoordiniert mit einer (wegen der viergliedrigen Ringe) stark verzerrten trigonal-bipyramidalen Geometrie (O–In  $\cdots$  O 141–146°, N–In  $\cdots$  O ca. 58°). Die Auslenkung der Indiumatome aus den  $\text{NC}_2$ -Ebenen der äquatorialen Donoratome beträgt 6.3–25.8 pm.

\* XXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

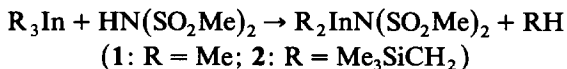
## Einleitung

Röntgenstrukturanalysen an insgesamt sieben Diorganoindium(III)-amiden  $R^1_2InNR^2R^3$  ( $R = \text{Alkyl, Aryl, H}$ ) ergaben als einheitliches Strukturprinzip eine Kristallpackung aus diskreten Dimeren  $[R^1_2In(\mu-NR^2R^3)]_2$  mit planaren, leicht rautenförmig verzerrten  $[InN]_2$ -Vierringen und tetrakoordinierten In-Atomen [2–6]. Analoge Dimere mit planaren  $[InE]_2$ -Vierringen ( $E = \text{N, P, Sb}$ ) finden sich auch in den Festkörperstrukturen von  $[^1Pr(Cl)In(\mu-NH^tBu)]_2$  [7],  $[Me_2In(\mu-N=CMe_2)]_2$  [8],  $[Cl_2In(DMF)(\mu-N=PPh_3)]_2$  [9],  $[Me_2In(\mu-P^tBu_2)]_2$  [5],  $[(Me_3SiCH_2)_2In(\mu-PPh_2)]_2$  [10] und  $[(^tBu_2Sb)ClIn(\mu-Sb^tBu_2)]_2$  [11]. Im Kristall von  $[Me_2In(\mu-Sb^tBu_2)]_3$  liegt hingegen ein nichtplanarer  $[InSb]_3$ -Sechsring vor [12]. Generell weisen die Amid-, Phosphid- bzw. Stibid-Liganden in den vorstehenden Verbindungen neben dem ( $\mu$ -E)-Atom keine weiteren Donoratome auf; eine Ausnahme bildet nur das *N*-Methylpiperazid  $\{Me_2In[\mu-N(CH_2)_2N(Me)CH_2CH_2]\}_2$ , in dessen Struktur das zweite Stickstoffatom des Liganden aber keine Bindungen zu In-Atomen eingeht [4].

Unseres Wissens wurde bisher keine Festkörperstruktur eines Diorganoindium-(III)-amids mit einem mehrzähligen Amid-Liganden beschrieben. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die koordinationschemischen Eigenschaften von Disulfonylamid-Anionen  $(RSO_2)_2N^-$  ( $R = \text{Alkyl, Aryl}$ ), die über insgesamt fünf potentielle Donoratome verfügen, stellte sich daher die Frage, ob in den Festkörperstrukturen von Verbindungen des noch unbekanntens Typs  $R_2InN(SO_2R)_2$  ebenfalls  $[InN]_2$ -Vierringe vorliegen oder ob größere Ringe und/oder Koordinationszahlen  $> 4$  an den In-Atomen auftreten. Als ersten Vertreter dieser Substanzklasse synthetisierten wir  $Me_2InN(SO_2Me)_2$  (**1**), konnten aber einen für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristall weder durch Kristallisation aus Lösungen noch durch Vakuumsublimation erhalten. Dieses gelang dann durch Synthese und Vakuumsublimation der analogen Verbindung  $(Me_3SiCH_2)_2InN(SO_2Me)_2$  (**2**).

## Darstellung der Verbindungen

**1** und **2** wurden aus den entsprechenden Indiumtrialkylen und Dimesylamin im Stoffmengenverhältnis 1/1 durch spontane Abspaltung von Methan bzw. Tetramethylsilan als farblose, stark feuchtigkeitsempfindliche Festkörper erhalten und durch Elementaranalysen,  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren charakterisiert (vgl. Experimentelles):



**1** sublimiert oberhalb  $110^\circ\text{C}$  bei 4 Pa und schmilzt unter Standarddruck bei  $248^\circ\text{C}$ ; **2** schmilzt bereits bei  $105^\circ\text{C}$  und sublimiert bei  $90\text{--}100^\circ\text{C}/7\text{ Pa}$ . **1** ist gut löslich in koordinierenden Solventien wie DMSO, DMF und THF, wenig löslich in MeCN und  $MeNO_2$ , praktisch unlöslich in weniger polaren Flüssigkeiten. **2** löst sich in polaren organischen Solventien und chlorierten Kohlenwasserstoffen, nicht jedoch in Petrolether.

## Festkörperstruktur von $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$

### Kristalldaten

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{InNO}_4\text{S}_2\text{Si}_2$ ,  $M = 461.5$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 1857.9(8)$ ,  $b = 1207.2(5)$ ,  $c = 1954.8(8)$  pm,  $\beta = 108.60(3)^\circ$ ,  $U = 4.155$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$  Monomere,  $D_x = 1.475$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1888$ ,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.069$  pm,  $\mu = 1.44$  mm<sup>-1</sup>,  $T = -95^\circ\text{C}$ .

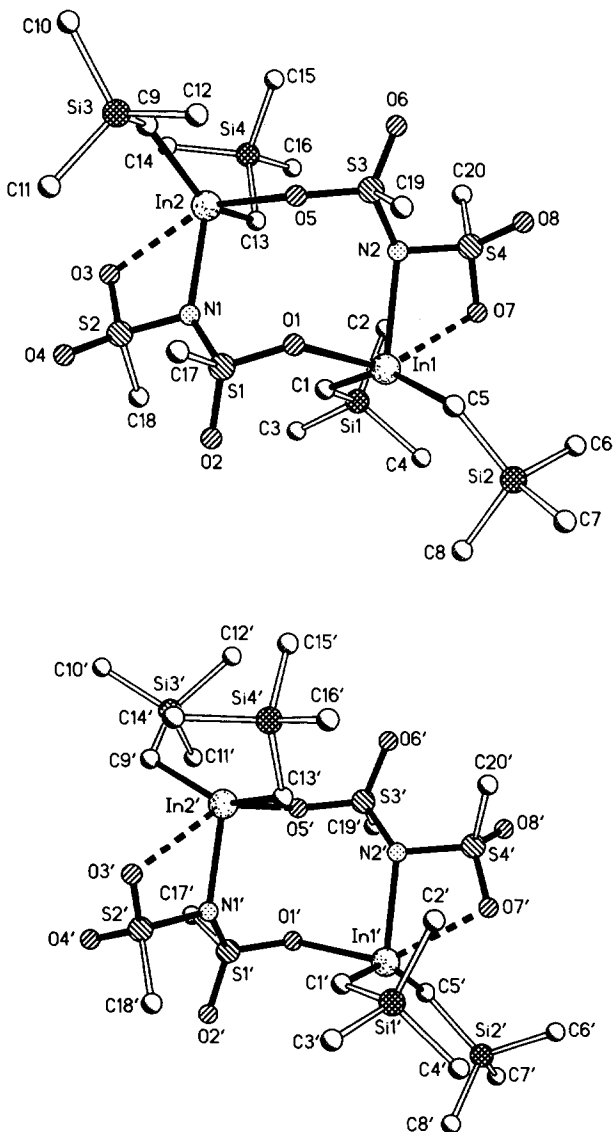


Fig. 1. Die zwei unabhängigen dimeren Einheiten von  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InN}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$  im Kristall (oben: Molekül A; unten: Molekül B). Radien sind willkürlich. Wasserstoffatome sind der Klarheit wegen weggelassen.

Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige dimere Moleküle A und B (Fig. 1). In der Kristallpackung (Fig. 2) beobachtet man keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den Dimeren. Es treten vier (C···O)-Abstände im Bereich 312–325 pm auf; alle anderen intermolekularen Abstände (H-Atome nicht berücksichtigt) sind > 340 pm. Die Dimerisierung erfolgt über zwei koordinative Bindungen von einem Sauerstoffatom jeder monomeren  $R_2InN(SO_2Me)_2$ -Einheit zum Indiumatom des anderen Monomers. Auf diese Weise entsteht ein achtegliedriger  $[InNSO]_2$ -Ring. Außerdem treten im dimeren Molekül zwei schwächere (In···O)-Wechselwirkungen zwischen den Indiumatomen und der ihnen jeweils benachbarten exocyclischen Mesylgruppe auf, wodurch zwei viergliedrige  $[InNSO]$ -Chelatringe entstehen und die Indiumatome eine Pentakoordination erreichen. Zwischen der Konstitution der dimeren Moleküle von **2** und den Molekülstrukturen einiger Verbindungen mit In, Tl bzw. Sn als Zentralatomen sind gewisse Analogien zu erkennen. So wurde kürzlich in der Struktur des dimeren Diorganoindium(III)-phosphinats  $[Et_2InOP(O)Ph_2]_2$  ein achtegliedriger  $[InOPO]_2$ -Ring gefunden [13], der mit dem hier beschriebenen  $[InNSO]_2$ -Achtring isoelektronisch ist; naturgemäß werden im Phosphinat mangels weiterer Donoratome keine zusätzlichen Chelatringe ausgebildet, so daß die Indiumatome nur eine Tetrakoordination aufweisen. Zwei viergliedrige  $[SnNSO]$ -Chelatringe des gleichen Typs wie in **2** treten dagegen im monomeren Molekül der Zinnverbindung  $Me_2Sn[N(SO_2Me)_2]_2$  auf, in dem das Zinnatom hexakoordiniert ist [14]. Schließlich zeigt das gesamte tricyclische Ringgerüst von **2** eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit der Molekülstruktur der dimeren Thalliumverbindung  $[(C_6F_5)_2Tl(2,2'$ -dipyridylamid)]<sub>2</sub>, in welcher ein  $[TlNCN]_2$ -Achtring vorliegt, der symmetrisch mit zwei viergliedrigen  $[TlNCN]$ -Chelatringen kondensiert ist (beide Tl-Atome pentakoordiniert) [15].

Die Bindungsparameter der tricyclischen Ringgerüste von **2** (Tabelle 2) und die übrigen Abstände und Bindungswinkel (Tabellen 3 und 4) belegen, daß die dimeren Moleküle A und B keine strenge Eigensymmetrie besitzen. Bei idealisierender

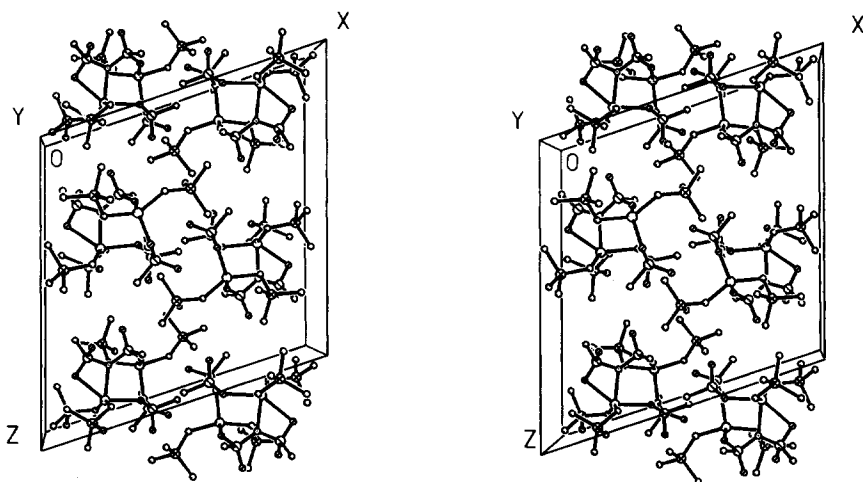


Fig. 2. Stereographisches Packungsbild von  $[(Me_3SiCH_2)_2InN(SO_2Me)_2]_2$  mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse.

Tabelle 1

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2$ ) von  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{-InN}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$ 

|        | <i>x</i>  | <i>y</i>  | <i>z</i>   | $U_{\text{eq}}^a$ |
|--------|-----------|-----------|------------|-------------------|
| In(1)  | 7924.1(2) | 3910.6(5) | 5814.6(2)  | 234(1)            |
| In(2)  | 6647.3(2) | 7000      | 6536.0(2)  | 259(1)            |
| S(1)   | 6145.9(7) | 5079(1)   | 4998.1(7)  | 255(5)            |
| S(2)   | 6070.8(8) | 7403(1)   | 4881.4(8)  | 281(5)            |
| S(3)   | 7259(1)   | 4372(2)   | 7348(1)    | 399(6)            |
| S(4)   | 8737.3(8) | 3747(2)   | 7448.6(8)  | 385(5)            |
| Si(1)  | 9205(1)   | 5810(2)   | 5515(1)    | 353(6)            |
| Si(2)  | 8339(1)   | 1329(2)   | 5332(1)    | 374(6)            |
| Si(3)  | 4827(1)   | 6715(2)   | 6743(1)    | 354(6)            |
| Si(4)  | 8141(1)   | 8464(2)   | 7516(1)    | 355(6)            |
| O(1)   | 6603(2)   | 4310(3)   | 5529(2)    | 302(14)           |
| O(2)   | 6254(2)   | 5076(4)   | 4309(2)    | 358(15)           |
| O(3)   | 6247(2)   | 8256(3)   | 5436(2)    | 331(14)           |
| O(4)   | 5306(2)   | 7367(4)   | 4389(2)    | 358(15)           |
| O(5)   | 6723(2)   | 5201(4)   | 6943(2)    | 400(17)           |
| O(6)   | 7559(3)   | 4553(5)   | 8106(2)    | 640(22)           |
| O(7)   | 9098(2)   | 3640(4)   | 6895(2)    | 364(15)           |
| O(8)   | 8658(3)   | 2764(5)   | 7830(3)    | 581(21)           |
| N(1)   | 6304(2)   | 6291(4)   | 5367(2)    | 259(16)           |
| N(2)   | 7929(3)   | 4297(4)   | 6993(2)    | 305(17)           |
| C(1)   | 8212(3)   | 5410(5)   | 5398(3)    | 273(19)           |
| C(2)   | 9730(4)   | 6213(7)   | 6468(4)    | 585(30)           |
| C(3)   | 9191(4)   | 7015(7)   | 4919(5)    | 772(42)           |
| C(4)   | 9714(3)   | 4640(6)   | 5257(3)    | 406(25)           |
| C(5)   | 7715(3)   | 2171(5)   | 5710(3)    | 333(21)           |
| C(6)   | 9310(4)   | 1263(7)   | 6001(4)    | 586(31)           |
| C(7)   | 7948(5)   | -109(7)   | 5130(5)    | 755(42)           |
| C(8)   | 8371(4)   | 1951(8)   | 4463(4)    | 618(32)           |
| C(9)   | 5746(3)   | 7467(5)   | 6933(3)    | 371(21)           |
| C(10)  | 4283(4)   | 7369(7)   | 7296(4)    | 655(35)           |
| C(11)  | 4249(4)   | 6848(7)   | 5769(3)    | 517(26)           |
| C(12)  | 4965(4)   | 5212(6)   | 6981(4)    | 514(28)           |
| C(13)  | 7815(3)   | 7418(5)   | 6784(3)    | 300(20)           |
| C(14)  | 7620(5)   | 9785(6)   | 7204(4)    | 551(31)           |
| C(15)  | 7906(5)   | 7964(7)   | 8327(3)    | 637(33)           |
| C(16)  | 9185(4)   | 8720(8)   | 7769(5)    | 771(37)           |
| C(17)  | 5200(3)   | 4748(6)   | 4885(4)    | 432(24)           |
| C(18)  | 6698(3)   | 7552(6)   | 4388(3)    | 373(22)           |
| C(19)  | 6770(4)   | 3089(7)   | 7163(5)    | 636(37)           |
| C(20)  | 9239(4)   | 4745(7)   | 8062(3)    | 579(29)           |
| In(1') | 2254.0(2) | 3991.0(5) | 9363.3(2)  | 247(1)            |
| In(2') | 3583.0(2) | 938.2(4)  | 8707.4(2)  | 241(1)            |
| S(1')  | 4033.0(7) | 2744(1)   | 10262.5(7) | 232(4)            |
| S(2')  | 3924.3(7) | 437(1)    | 10338.8(7) | 246(4)            |
| S(3')  | 3118.0(8) | 3625(1)   | 7949.3(7)  | 298(5)            |
| S(4')  | 1610.7(8) | 4292(2)   | 7710.1(8)  | 330(5)            |
| Si(1') | 879(1)    | 2052(2)   | 9445(1)    | 325(6)            |
| Si(2') | 1775(1)   | 6557(2)   | 9857(1)    | 315(6)            |
| Si(3') | 5226(1)   | 1248(2)   | 8202(1)    | 289(5)            |
| Si(4') | 2169(1)   | -572(2)   | 7571(1)    | 369(6)            |
| O(1')  | 3577(2)   | 3605(3)   | 9796(2)    | 286(13)           |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

|        |         |          |          |         |
|--------|---------|----------|----------|---------|
| O(2')  | 4040(2) | 2741(4)  | 10998(2) | 390(16) |
| O(3')  | 3688(2) | -410(3)  | 9779(2)  | 309(14) |
| O(4')  | 4693(2) | 394(4)   | 10807(2) | 386(15) |
| O(5')  | 3614(2) | 2790(3)  | 8395(2)  | 312(14) |
| O(6')  | 2906(3) | 3467(4)  | 7182(2)  | 488(18) |
| O(7')  | 1166(2) | 4353(4)  | 8202(2)  | 355(14) |
| O(8')  | 1756(3) | 5295(4)  | 7387(2)  | 508(18) |
| N(1')  | 3734(2) | 1572(4)  | 9867(2)  | 202(14) |
| N(2')  | 2386(2) | 3691(4)  | 8223(2)  | 252(15) |
| C(1')  | 1897(3) | 2450(5)  | 9674(3)  | 265(19) |
| C(2')  | 467(3)  | 1752(6)  | 8465(4)  | 473(26) |
| C(3')  | 808(4)  | 778(7)   | 9959(5)  | 629(33) |
| C(4')  | 329(3)  | 3175(6)  | 9709(3)  | 412(24) |
| C(5')  | 2465(3) | 5717(5)  | 9558(3)  | 349(22) |
| C(6')  | 866(3)  | 6686(7)  | 9110(4)  | 511(28) |
| C(7')  | 2159(5) | 7970(6)  | 10128(5) | 684(38) |
| C(8')  | 1603(4) | 5897(7)  | 10654(3) | 537(28) |
| C(9')  | 4711(3) | 490(5)   | 8739(3)  | 287(19) |
| C(10') | 6059(4) | 394(6)   | 8186(4)  | 512(28) |
| C(11') | 5589(4) | 2608(6)  | 8615(4)  | 495(28) |
| C(12') | 4594(4) | 1470(7)  | 7267(3)  | 565(29) |
| C(13') | 2409(3) | 577(5)   | 8234(3)  | 321(20) |
| C(14') | 2659(5) | -1868(6) | 8018(5)  | 657(37) |
| C(15') | 2497(5) | -195(9)  | 6792(4)  | 769(39) |
| C(16') | 1132(4) | -827(9)  | 7234(5)  | 794(39) |
| C(17') | 4956(3) | 2894(5)  | 10227(3) | 365(22) |
| C(18') | 3320(3) | 375(6)   | 10868(3) | 359(22) |
| C(19') | 3606(3) | 4885(5)  | 8186(4)  | 412(25) |
| C(20') | 1152(4) | 3351(7)  | 7019(3)  | 517(26) |

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Betrachtung kann man ihnen  $C_2$ -Symmetrie zuschreiben, wobei die zweizählige Drehachse durch den 'Mittelpunkt' des Achtringes und senkrecht zur 'Ebene' dieses Ringes angeordnet ist. Molekül A weicht stärker von der  $C_2$ -Symmetrie ab als B. Die unabhängigen Moleküle A und B können idealisierend als Stereoisomere angesehen werden, die über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehen (vgl. Experimentelles).

Während die Achtringe eine sehr unregelmäßige Konformation mit Innenwinkeln zwischen  $80$  und  $140^\circ$  und Torsionswinkeln von  $3$  bis  $130^\circ$  aufweisen, sind die viergliedrigen Chelatringe mit Torsionswinkeln  $< 20^\circ$  nahezu planar (Tabelle 2). Der zu In(2) im Molekül A geknüpfte Vierring kommt der Planarität am nächsten (Torsionswinkel  $< 4^\circ$ ). Die Innenwinkel an den N-, S- und O-Atomen der Vierlinge liegen im engen Bereich  $95.3$ – $102.3^\circ$ , die Winkel an den Indiumatomen sind hingegen mit  $57.8$ – $58.3^\circ$  ziemlich spitz (s. unten).

Die Koordinationsfigur an den pentakoordinierten Indiumatomen ist eine stark verzerrte trigonale Bipyramide (Tabelle 3). Die äquatorialen Positionen werden von den beiden Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom, die axialen Positionen von zwei Sauerstoffatomen besetzt.

An den Indiumatomen In(1), In(1') und In(2') liegen die C–In–C- bzw. N–In–C-Winkel in den engen Bereichen  $144.9$ – $149.7$  bzw.  $103.5$ – $106.5^\circ$ ; abweichend

Tabelle 2

Bindungsparameter der Acht- und Vierringe in den Molekülen A und B von  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InN}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$  (Abstände in pm, Winkel in  $^\circ$ )

| W-X-Y-Z              | Abstand X-Y |          | Winkel W-X-Y |          | Torsionswinkel |        |
|----------------------|-------------|----------|--------------|----------|----------------|--------|
|                      | A           | B        | A            | B        | A              | B      |
| <i>(a) Achtringe</i> |             |          |              |          |                |        |
| In(1)-O(1)-S(1)-N(1) | 144.8(4)    | 146.2(4) | 128.5(3)     | 133.5(2) | -80.6          | 59.8   |
| O(1)-S(1)-N(1)-In(2) | 161.6(5)    | 162.3(5) | 106.2(2)     | 106.3(2) | -28.3          | 53.2   |
| S(1)-N(1)-In(2)-O(5) | 233.1(5)    | 232.4(5) | 136.3(3)     | 131.9(3) | 2.8            | -18.7  |
| N(1)-In(2)-O(5)-S(3) | 230.2(5)    | 232.3(4) | 87.7(2)      | 86.2(2)  | 113.1          | -113.9 |
| In(2)-O(5)-S(3)-N(2) | 145.4(5)    | 145.3(4) | 142.5(3)     | 139.5(2) | -52.1          | 56.5   |
| O(5)-S(3)-N(2)-In(1) | 161.0(6)    | 161.4(5) | 107.0(3)     | 106.0(3) | -57.3          | 54.6   |
| S(3)-N(2)-In(1)-O(1) | 234.8(5)    | 234.8(5) | 132.3(2)     | 132.6(2) | 16.6           | -14.9  |
| N(2)-In(1)-O(1)-S(1) | 238.6(4)    | 237.7(4) | 82.6(2)      | 84.1(1)  | 127.5          | -118.0 |
| <i>(b) Vierringe</i> |             |          |              |          |                |        |
| In(1)-N(2)-S(4)-O(7) | 162.3(5)    | 163.9(4) | 99.8(3)      | 100.0(2) | 16.8           | -17.5  |
| N(2)-S(4)-O(7)-In(1) | 145.0(5)    | 145.6(5) | 101.2(2)     | 101.1(2) | -15.5          | 15.9   |
| S(4)-O(7)-In(1)-N(2) | 252.7(3)    | 255.0(3) | 97.5(2)      | 97.1(2)  | 12.3           | -12.8  |
| O(7)-In(1)-N(2)-S(4) | 234.8(5)    | 234.8(5) | 58.2(2)      | 58.3(1)  | -11.0          | 11.4   |
| In(2)-N(1)-S(2)-O(3) | 162.1(5)    | 162.6(5) | 102.0(2)     | 102.3(2) | 3.5            | -15.8  |
| N(1)-S(2)-O(3)-In(2) | 145.4(4)    | 145.9(4) | 101.3(2)     | 101.9(2) | -3.2           | 13.8   |
| S(2)-O(3)-In(2)-N(1) | 254.2(4)    | 261.1(4) | 98.3(2)      | 95.3(2)  | 2.5            | -11.1  |
| O(3)-In(2)-N(1)-S(2) | 233.1(5)    | 232.4(5) | 58.3(1)      | 57.8(1)  | -2.3           | 10.1   |

davon beobachtet man an In(2) einen kleineren C-In-C-Winkel von  $135.7^\circ$  sowie zwei ziemlich unterschiedliche N-In-C-Winkel von  $116.9$  und  $104.5^\circ$ . Für die Auslenkung der In-Atome aus der jeweiligen  $\text{NC}_2$ -Ebene ergeben sich folgende Werte (Summe der C-In-C- und N-In-C-Winkel in Klammern): In(1)  $6.3$  pm ( $359.7^\circ$ ); In(2)  $20.8$  pm ( $357.1^\circ$ ); In(1')  $6.3$  pm ( $359.7^\circ$ ); In(2')  $25.8$  pm ( $355.2^\circ$ ). Die C-In-C-Winkel in **2** sind deutlich größer als die analogen Winkel der oben erwähnten dimeren Diorganoindium(III)-amide, -enamide und -phosphide mit Vier-ringstruktur (Bereich  $108$ – $132^\circ$  [2–6,8,10]). Wie ein Vergleich mit den Strukturen von  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{In}(\mu\text{-PPh}_2)]_2$  (C-In-C  $125.9/127.8^\circ$ ) [10] und  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{-InIn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (C-In-C  $116.4/116.8^\circ$ ) [16] zeigt, läßt sich die Aufweitung der C-In-C-Winkel in **2** nicht befriedigend durch den Raumbedarf der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen erklären. Wir führen sie vielmehr auf erhebliche ionische Bindungsanteile in den In-N-Bindungen von **2** zurück, die auf Grund der verhältnismäßig geringen Basizität des  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$ -Anions auch zu erwarten sind. Zum Vergleich sei auf die Festkörperstruktur von  $[\text{Me}_2\text{InCl}]_x$  mit einem C-In-C-Winkel von  $167.3^\circ$  hingewiesen [17]; für ein isoliertes  $\text{R}_2\text{In}^+$ -Kation ist eine lineare C-In-C-Anordnung zu erwarten. Die In-N-Abstände in **2** sind wegen des stärker ionischen Charakters der Bindungen und der höheren Koordinationszahl des Indiums um  $5$ – $10$  pm größer als die In-N-Abstände in Diorganoinium(III)-amiden mit stärker basischen Amidliganden und nur tetrakoordinierten Indiumatomen [2–6,8]. Die In-C-Bindungslängen liegen mit  $212$ – $215$  pm im Erwartungsbereich (vgl. Tabelle 6 in Ref. 16).

Die axialen Positionen der verzerrten trigonalen Bipyramiden um die Indiumatome sind von zwei Sauerstoffatomen besetzt, von denen das eine dem Acht-

Tabelle 3

Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) an den Indiumatomen von  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{-InN}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$

|                  | Molekül A | Molekül B |
|------------------|-----------|-----------|
| In(1)–C(1)       | 212.2(6)  | 212.8(6)  |
| In(1)–C(5)       | 213.4(6)  | 213.2(6)  |
| In(1)–N(2)       | 234.8(5)  | 234.8(5)  |
| In(1)–O(7)       | 238.6(4)  | 237.7(4)  |
| In(1)–O(7)       | 252.7(3)  | 255.0(3)  |
| In(2)–C(9)       | 213.4(7)  | 214.6(6)  |
| In(2)–C(13)      | 212.8(6)  | 212.5(5)  |
| In(2)–N(1)       | 233.1(5)  | 232.4(5)  |
| In(2)–O(5)       | 230.2(5)  | 232.3(4)  |
| In(2)–O(3)       | 254.2(4)  | 261.1(4)  |
| C(1)–In(1)–C(5)  | 149.7(2)  | 149.3(3)  |
| O(1)–In(1)–O(7)  | 140.5(1)  | 141.8(1)  |
| C(1)–In(1)–N(2)  | 106.5(2)  | 105.8(2)  |
| C(5)–In(1)–N(2)  | 103.5(2)  | 104.6(2)  |
| C(1)–In(1)–O(7)  | 100.1(2)  | 100.0(2)  |
| C(1)–In(1)–O(1)  | 96.0(2)   | 96.2(2)   |
| C(5)–In(1)–O(7)  | 92.0(2)   | 92.3(2)   |
| C(5)–In(1)–O(1)  | 92.0(2)   | 91.0(2)   |
| N(2)–In(1)–O(1)  | 82.6(2)   | 84.1(1)   |
| N(2)–In(1)–O(7)  | 58.2(2)   | 58.3(1)   |
| C(9)–In(2)–C(13) | 135.7(2)  | 144.9(2)  |
| O(3)–In(2)–O(5)  | 145.6(1)  | 144.0(1)  |
| C(9)–In(2)–N(1)  | 116.9(2)  | 104.0(2)  |
| C(13)–In(2)–N(1) | 104.5(2)  | 106.3(2)  |
| C(9)–In(2)–O(3)  | 95.6(2)   | 89.8(2)   |
| C(9)–In(2)–O(5)  | 95.3(2)   | 98.3(2)   |
| C(13)–In(2)–O(3) | 93.1(2)   | 91.4(2)   |
| C(13)–In(2)–O(5) | 101.5(2)  | 101.0(2)  |
| N(1)–In(2)–O(5)  | 87.7(2)   | 86.2(2)   |
| N(1)–In(2)–O(3)  | 58.3(1)   | 57.8(1)   |

ring, das andere einem viergliedrigen Chelatring angehört (im folgenden mit  $\text{O}_{(8)}$  bzw.  $\text{O}_{(4)}$  bezeichnet). Sämtliche  $\text{O}_{(8)}\text{-In-C-}$  und  $\text{O}_{(8)}\text{-In-N-}$  Winkel liegen im Bereich  $(92 \pm 10)^{\circ}$ . Die  $\text{In-O}_{(8)}$ -Bindungen mit Abständen von 230.2–238.6 pm werden am besten als Dipol–Dipol-Wechselwirkungen beschrieben. Sie entsprechen in etwa den  $\text{In-O}$ -Abständen in  $[\text{Cl}_2\text{In}(\text{DMF})(\mu\text{-N=PPh}_3)_2]_2$  (234.1 pm, Koordinationszahl des Indiums: 5 [9]) und sind deutlich länger als beispielsweise die  $\text{In-O}$ -Abstände in  $[\text{tBu}_2\text{In}(\mu\text{-OEt})_2]_2$  (214.7/216.5 pm, KZ 4 [18]),  $[\text{Et}_2\text{InOP}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$  (214.2/218.4 pm, KZ 4 [13]),  $[\text{Cl}_2\text{In}(\text{acac})(2,2'\text{-bipy})]$  (212.4/216.4 pm, KZ 6 [19]),  $[\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}_2\text{CPh})(\text{py})_2]$  (224.6/228.0 pm, KZ 6 [20]) und  $[\text{I}_2\text{In}(\text{DMSO})_4][\text{InI}_4]$  (215–220 pm, KZ 6 [21]). Die stärkste Verzerrung der trigonalen Bipyramiden ist an den von  $\text{O}_{(4)}$ -Atomen besetzten axialen Positionen zu verzeichnen: Die  $\text{O}_{(4)}\text{-In-O}_{(8)}$ -Winkel betragen nur  $140.5\text{--}145.6^{\circ}$  statt ideal  $180^{\circ}$ , die  $\text{O}_{(4)}\text{-In-N}$ -Winkel nur  $57.8\text{--}58.3$  statt  $90^{\circ}$ , die  $\text{O}_{(4)}\text{-In-C}$ -Winkel hingegen liegen zwischen  $90$  und  $100^{\circ}$  und damit in der Nähe des idealen Wertes. Die  $\text{O}_{(4)}\text{-In}$ -Abstände mit  $252.7\text{--}261.1$  pm unterschreiten die Summe der Van der Waals-Radien von Indium und Sauer-



Tabelle 4

Sonstige Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) in  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InN}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$  (teilweise nur Bereiche angegeben)

|                     | Molekül A         | Molekül B         |
|---------------------|-------------------|-------------------|
| S–O (exocyclisch)   | 142.3(5)–144.1(4) | 143.0(4)–143.6(4) |
| S–C                 | 174.2(7)–177.3(8) | 174.8(6)–176.3(7) |
| Si–C                | 184.9(6)–187.5(8) | 185.0(6)–188.0(8) |
| S(1)–N(1)–S(2)      | 120.8(3)          | 119.0(2)          |
| S(3)–N(2)–S(4)      | 119.6(3)          | 119.2(3)          |
| C(17)–S(1)–O(1)     | 106.3(3)          | 106.4(3)          |
| C(19)–S(3)–O(5)     | 105.8(3)          | 105.5(3)          |
| C(18)–S(2)–O(3)     | 108.0(3)          | 108.4(3)          |
| C(20)–S(4)–O(7)     | 107.5(3)          | 107.6(3)          |
| C(17)–S(1)–O(2)     | 108.6(3)          | 110.2(3)          |
| C(18)–S(2)–O(4)     | 109.0(3)          | 108.5(3)          |
| C(19)–S(3)–O(6)     | 110.6(4)          | 109.7(3)          |
| C(20)–S(4)–O(8)     | 109.6(3)          | 108.7(3)          |
| O–S–O               | 115.7(3)–117.6(3) | 116.4(3)–118.4(3) |
| C–S–N               | 106.2(4)–107.9(3) | 105.3(3)–107.8(3) |
| O–S–N (exocyclisch) | 110.9(3)–113.2(3) | 111.6(3)–113.1(3) |
| In(1)–C(1)–Si(1)    | 122.6(3)          | 122.9(3)          |
| In(1)–C(5)–Si(2)    | 117.3(3)          | 118.7(3)          |
| In(2)–C(9)–Si(3)    | 125.1(3)          | 122.0(3)          |
| In(2)–C(13)–Si(4)   | 113.3(3)          | 116.3(3)          |
| C–Si–C              | 107.7(4)–112.3(3) | 107.8(4)–111.6(3) |

stoff (345 pm [22]) lediglich um 25%. Die  $\text{O}_{(4)}$ –In-Bindungen sind demnach als schwache Dipol–Dipol–Wechselwirkungen anzusehen. Es ist offenkundig, daß eine bessere Annäherung an die ideale Bipyramide eine stärkere Auslenkung der  $\text{O}_{(4)}$ -Atome zum  $\text{O}_{(8)}$ –In-Vektor hin und damit die Ausbildung nahezu rechteckiger Chelatringe mit kürzeren  $\text{O}_{(4)}$ –In-Abständen erfordern würde. Eine solche Deformation des Molekülgerüsts wird durch die Starrheit der S–N–S- und N–S–O-Winkel in den  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$ -Liganden verhindert (siehe unten).

Die Stickstoffatome der Liganden, die als Ringglieder sowohl der Achtringe wie der Vierringe fungieren, sind in einer abgeflachten und verzerrten trigonal-pyramidalen Geometrie koordiniert (Tabellen 2 und 4). Für ihre Auslenkung aus der jeweiligen  $\text{InS}_2$ -Ebene ergeben sich folgende Werte (Winkelsummen in Klammern): N(1) 9.2 pm ( $359.1^{\circ}$ ); N(2) 29.6 pm ( $351.7^{\circ}$ ); N(1') 26.9 pm ( $353.2^{\circ}$ ); N(2') 29.3 pm ( $351.8^{\circ}$ ). Die S–N–S-Winkel und S–N-Abstände ( $119.0$ – $120.8^{\circ}$  bzw.  $161.0$ – $163.9$  pm) ähneln denen in den ionischen Verbindungen  $[\text{4,4}'\text{-bipyH}_2^{2+}] [\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$  ( $122.5^{\circ}$  bzw.  $160.5/160.8$  pm) und  $[\text{2,2}'\text{-bipyH}^+] [\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$  ( $121.8^{\circ}$  bzw.  $159.6/160.2$  pm) [23], d.h. das  $\text{NS}_2$ -Teilgerüst des Liganden wird durch die bindenden Wechselwirkungen mit den Indiumatomen nur unwesentlich deformiert. Die endocyclischen S–N–In-Winkel sind mit  $131.9$ – $136.3^{\circ}$  in den Achtringen und  $99.8$ – $102.3^{\circ}$  in den Vierringen sehr unterschiedlich. Insgesamt stützt die Koordinationsgeometrie der Stickstoffatome die Annahme einer überwiegend ionischen In–N-Wechselwirkung.

In den oben erwähnten ionischen Dimesylamiden weist das diskrete  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$ -Anion konformationsbedingt je zwei N–S–O-Winkel von 112–113 bzw. 105–106° auf [23]. Demgegenüber fällt in der Struktur von **2** die nachstehende Abfolge der N–S–O-Winkel auf (Tabellen 2 und 4):  $\text{N–S–O}_{(\text{exocyclisch})}(111\text{--}113^\circ) > \text{N–S–O}_{(8)}(106\text{--}107^\circ) > \text{N–S–O}_{(4)}(101\text{--}102^\circ)$ .

Während die ersten beiden N–S–O-Winkelarten denen im freien Liganden entsprechen, sind die  $\text{N–S–O}_{(4)}$ -Winkel durch die  $(\text{O}_{(4)} \cdots \text{In})$ -Wechselwirkungen in den Chelatringen bereits deutlich verkleinert. Die daraus resultierende Ringspannung an den S-Atomen wirkt einer weiteren Annäherung der  $\text{O}_{(4)}$ -an die In-Atome entgegen. Die bindenden Wechselwirkungen der Sauerstoff- mit den Indiumatomen induzieren eine signifikante Dehnung der  $\text{S–O}_{(8)}$ - und  $\text{S–O}_{(4)}$ -Abstände (Mittelwerte 145.4 bzw. 145.5 pm) gegenüber den exocyclischen S–O-Abständen (Mittelwert 143.2 pm). Ferner ist eine systematische Abstufung der C–S–O-Winkel zu erkennen (Tabelle 4; in Klammern Mittelwerte):  $\text{C–S–O}_{(\text{exocyclisch})}(109.4^\circ) > \text{C–S–O}_{(4)}(107.9^\circ) > \text{C–S–O}_{(8)}(106.0^\circ)$ .

Die In–C–Si-Winkel von **2** (Tabelle 4) liegen im Bereich 113.3–125.1° und streuen damit stärker als die entsprechenden Winkel in  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{In}(\mu\text{-PPh}_2)]_2$  (115.8–118.9° [10]). Die übrigen Bindungsparameter der  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -Gruppen weisen keine Besonderheiten auf (Tabelle 4).

## Experimentelles

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen: Bruker AM-400 ( $^1\text{H}$ : 400.13,  $^{13}\text{C}$ : 100.16 MHz). Schmelzpunkte: Bestimmungsgerät Büchi-530. Elementaranalysen: C, H, N, S mit einem analytischen Gaschromatographen der Firma Carlo Erba; Si gravimetrisch als  $\text{SiO}_2$ . Alle Versuche wurden in Glasapparaturen unter nachgereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt (Trockentürme mit  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , Molekularsieb 4 Å). Die Handhabung feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen erfolgte unter Verwendung kommerzieller Glove-Bags. Die nach Standardmethoden vorgetrockneten Lösemittel wurden von KOH und Na/K (Diethylether) bzw.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (Acetonitril) abdestilliert. Dimesylamin [24],  $\text{Me}_3\text{In}$  [25] und  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$  [26] wurden nach bekannten Verfahren hergestellt.

### *Dimethylindium-dimesylamid (1)*

In eine Lösung von 1.06 g (6.11 mmol) Dimesylamin in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCN}$  (5/1) injiziert man 1.1 g (6.3 mmol)  $\text{Me}_3\text{In}$  in wenig  $\text{Et}_2\text{O}$ . Unter heftiger Gasentwicklung fällt **1** als voluminöser weißer Niederschlag aus. Nach 1 d wird es abfiltriert und im dynamischen Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

$\delta(\text{H})$  (0.03 M in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 0.06 (6 H, s, Me-In); 3.02 (6 H, s, Me-S).  $\delta(\text{C})$  (0.03 M in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): –0.08 (Me-In); 43.59 (Me-S). Elementaranalyse: Gef.: C, 14.92; H, 3.85; N, 4.20; S, 19.85.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{InNO}_4\text{S}_2$  (317.10) ber.: C, 15.15; H, 3.82; N, 4.42; S, 20.22%.

### *Bis(trimethylsilylmethyl)indium-dimesylamid (2)*

Zu einer Suspension von 2.65 g (15.3 mmol) Dimesylamin in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  tropft man im Verlauf von 30 min eine Lösung von 6.20 g (16.5 mmol)  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ . Dabei entsteht eine klare Lösung. Nach 1 d wird das Lösemittel im Ölpumpenvakuum bei ca. 10 Pa abgezogen und das zurückbleibende Produkt durch

mehrständiges Belassen im dynamischen Vakuum bei 80°C/10 Pa vom überschüssigen  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$  befreit. Die Ausbeute ist quantitativ. Reinigung und Einkristallzüchtung durch Sublimation bei 90–100°C/7 Pa.

$\delta(\text{H})$  (0.3 *M* in  $\text{CDCl}_3$ ): 0.09 (18 H, s, Me-Si); 0.12 (4 H, s,  $\text{SiCH}_2\text{In}$ ); 3.19 (6 H, s, Me-S).  $\delta(\text{C})$  (0.3 *M* in  $\text{CDCl}_3$ ): 2.00 (Me-Si); 8.31 ( $\text{SiCH}_2\text{In}$ ); 43.54 (Me-S). Elementaranalyse: Gef.: C, 26.07; H, 6.71; N, 2.95; S, 13.82; Si, 11.30.  $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{InNO}_4\text{S}_2\text{Si}_2$  (461.46) ber.: C, 26.03; H, 6.12; N, 3.04; S, 13.90; Si, 12.17%.

### Röntgenstrukturanalyse

**Datensammlung und -reduktion.** Ein farbloser, unregelmäßiger Block ca.  $0.7 \times 0.5 \times 0.4$  mm wurde unter Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens-R3 mit LT-2-Tiefteperaturzusatz). Im  $2\theta$ -Bereich 6–50° wurden mit monochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung 8048 Intensitäten gemessen [7807 unabhängig,  $R_{\text{int}} 0.017$ ,  $7120 > 4\sigma(F)$ ]. Eine Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm DIFABS [27] durchgeführt (Durchlässigkeitsfaktoren 0.90–1.07). Die Orientierungsmatrix wurde aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im  $2\theta$ -Bereich 20–24° verfeinert.

**Strukturlösung und -verfeinerung.** Es wurde das Programmsystem 'Siemens SHELXTL PLUS' verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert (volle Matrix auf *F*). H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Eine  $\eta$ -Verfeinerung ließ keine absolute Struktur zuordnen [ $\eta = 0.01(7)$ ]. Der endgültige *R*-Wert betrug 0.025 mit  $wR$  0.028. Das Gewichts-schema war  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002 F^2$ ; 721 Parameter;  $S = 1.2$ ;  $\max \Delta/\sigma = 0.001$ ;  $\max \Delta\rho = 0.80 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ .

Auch die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1/m$  wäre nach den Auslöschungen möglich. Wir bevorzugen die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1$  aus folgenden Gründen: (1) Eine Überprüfung der Struktur auf höhere Symmetrie [28] ergab, daß ein scheinbares Inversionszentrum auf etwa 0.509, 0.395, 0.759 nicht von allen Atompaaeren erfüllt wird [z.B. beträgt die Abweichung bei Si(3), Si(3') 51 pm]; (2) die *E*-Statistik (bei Schweratomstrukturen jedoch nicht immer zuverlässig) war bis auf die Projektion *h0l* deutlich nichtzentrosymmetrisch; (3) die Verfeinerung in  $P2_1$  ergab keine Korrelationen  $> 0.68$ .

Weitere Einzelheiten der Röntgenstrukturanalyse (H-Atom-Koordinaten, vollständige Bindungslängen und -winkel, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD-55217 angefordert werden.

### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeiten mit Sachmitteln.

### Literatur

- 1 D. Schomburg, A. Blaschette und S. Kassomenakis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 K. Mertz, W. Schwarz, B. Eberwein, J. Weidlein, H. Hess und H.D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 429 (1977) 99.

- 3 O.T. Beachley, C. Bueno, M.R. Churchill, R.B. Hallock und R.G. Simmons, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2423.
- 4 A.M. Arif, D.C. Bradley, H. Dawes, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse und B. Hussain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2159.
- 5 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.
- 6 B. Neumüller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 2283.
- 7 B. Neumüller, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 1559.
- 8 F. Weller und U. Müller, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2039.
- 9 H.W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1130.
- 10 O.T. Beachley, J.P. Kopasz, H. Zhang, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 69.
- 11 A.R. Barron, A.H. Cowley, R.A. Jones, C.M. Nunn und D.L. Westmoreland, *Polyhedron*, 7 (1988) 77.
- 12 A.H. Cowley, R.A. Jones, C.M. Nunn und D.L. Westmoreland, *Chem. Mater.*, 2 (1990) 221.
- 13 F.E. Hahn, B. Schneider und F.-W. Reier, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 134.
- 14 A. Blaschette, P.G. Jones, D. Koch, T. Hamann und J. Krahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 15 G.B. Deacon, S.J. Faulks, B.M. Gatehouse und A.J. Jozsa, *Inorg. Chim. Acta*, 21 (1977) L 1.
- 16 W. Uhl, M. Layh und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 139.
- 17 H.D. Hausen, K. Mertz, E. Veigel und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 410 (1974) 156.
- 18 D.C. Bradley, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse und B. Hussain, *Organometallics*, 7 (1988) 1112.
- 19 J.G. Contreras, F.W.B. Einstein und D.G. Tuck, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 3793.
- 20 M.A. Khan, C.eppe und D.G. Tuck, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 39 (1983) 1339.
- 21 F.W.B. Einstein und D.G. Tuck, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 1182.
- 22 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441.
- 23 P.G. Jones, I. Hippel und A. Blaschette, unveröffentlicht.
- 24 B. Helferich und H. Grünert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 73 (1940) 1131.
- 25 H. Schmidbaur, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 2, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1978, S. 864.
- 26 O.T. Beachley und R.N. Rusinko, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1966.
- 27 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.
- 28 R. Herbst-Irmer, Dissertation, Universität Göttingen, 1990.