

JOM 22926

## Die Reaktion des Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialans(4) mit Schwefelkohlenstoff: Molekülstrukturen mit Al–S–Al- und Al–CS<sub>2</sub>–Al-Fragment

Werner Uhl und Annegret Vester

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)*

Wolfgang Hiller

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, W-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 4. Mai 1992)

### Abstract

Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialane(4) with an Al–Al bond reacts with carbon disulfide without further solvent to give under insertion into the metal–metal bond two products, which were separated by recrystallization from toluene and characterized by crystal structure determination: as the main product a monomeric bis[dialkylaluminium]sulfide is isolated exhibiting a large Al–S–Al angle of 117.5° and a short Al–S bond length (218.7 pm). In the second, yellow-coloured product the CS<sub>2</sub> unit remains intact binding to one aluminium by the central carbon atom and to the second by the two sulfur atoms in a chelating manner like a dithio carboxylate derivative.

### Zusammenfassung

Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialan(4) mit einer Aluminium–Aluminium-Bindung ergibt in Schwefelkohlenstoff ohne weiteres Lösungsmittel jeweils unter Insertion in die Metall–Metall-Bindung zwei Derivate, die durch Umkristallisieren voneinander zu trennen sind und deren Konstitution kristallstrukturanalytisch untersucht wurde: Zum einen bildet sich als Hauptprodukt ein monomeres Bis[dialkylaluminium]sulfid mit Al–S–Al-Fragment, das einen mit 117.5° ungewöhnlich großen Al–S–Al-Winkel sowie mit 218.7 pm eine sehr kurze Al–S-Bindungslänge aufweist. Im zweiten gelben Produkt bleibt das CS<sub>2</sub>-Fragment erhalten; es bindet mit dem zentralen Kohlenstoffatom an ein Aluminium und schließt mit den beiden Schwefelatomen das zweite Aluminium chelatartig ein.

Mit dem Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialan(4) (1) gelang uns kürzlich die Synthese der ersten ausreichend charakterisierten Verbindung mit Aluminium–Aluminium-Bindung [1]. Dieses ungewöhnliche Strukturelement verfügt möglicherweise über eine weitreichende Bedeutung zur Synthese neuartiger Verbindungen, so daß wir gegenwärtig eingehend seine chemische Reaktivität gegenüber anorganischen und elementarorganischen Edukten untersuchen. Im folgenden berichten wir über Umsetzungen mit Schwefelkohlenstoff, für den prinzipiell zwei Möglichkeiten der Insertion offenstehen: zum einen in die Al–Al-Bindung, zum anderen unter Erhalt der Metall–Metall-Bindung

in eine Al–C-Bindung, wie bereits an elementarorganischen Al<sup>III</sup>-Derivaten gezeigt [2, siehe auch 3].

### 1. Umsetzung des Dialans(4) 1 mit CS<sub>2</sub>

Bei Umsetzungen des Dialans 1 mit Schwefelkohlenstoff im Molverhältnis 1/1 tritt weder in n-Pentan noch in Toluol Reaktion ein, vielmehr wird die Aluminiumverbindung jeweils quantitativ zurückgewonnen. Erst beim Lösen von 1 in einem sehr großen Überschuß an CS<sub>2</sub> ohne weiteres Lösungsmittel beobachtet man nach ungefähr einer Stunde bei Raumtemperatur eine Braunfärbung des Ansatzes, und nach 24 h zeigt die NMR-spektroskopische Kontrolle das Ende der Reaktion an. Nach dem Abdestillieren der nicht umgesetzten Schwefelverbindung im Vakuum

Correspondence to: Dr. W. Uhl.

verbleibt ein dunkelroter, teilweise kristalliner Rückstand, der in Toluol gelöst und anschließend 24 h bei 0°C aufbewahrt wird; dabei kristallisiert eine erste Fraktion der farblosen Verbindung 2 aus. Nach dem Abtrennen einer zweiten Fraktion von 2 durch Abkühlen der eingeeengten Mutterlauge auf -30°C erhält man aus sehr konzentrierter Lösung gelbe Kristalle des zweiten Produktes 3. Beide Verbindungen werden zur weiteren Reinigung aus n-Pentan umkristallisiert.

Die Konstitution der Verbindung 3 ließ sich bereits anhand der spektroskopischen Ergebnisse eindeutig ermitteln. Sie zeigt im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NMR-Spektrum jeweils zwei Signale gleicher Intensität im Bereich der Trimethylsilylgruppen sowie eine mit 240 ppm außerordentlich weit zu tiefem Feld verschobene Kohlenstoffresonanz, die charakteristisch für Thiocarbonylderivate ist [4]. Im IR-Spektrum beobachtet man neben den zu erwartenden Banden des elementarorganischen Substituenten eine intensive Absorption bei 1045

cm<sup>-1</sup>, die im Bereich der Valenzschwingung der CS<sub>2</sub>-Gruppe mit delokalisiertem Elektronensystem liegt [5]. Die kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol schließlich ergibt einen Wert, der einem Insertionsprodukt des CS<sub>2</sub> in die Al-Al-Bindung entspricht. Damit ergibt sich für 3 die in Gl. 1 wiedergegebene und durch eine Kristallstrukturanalyse (siehe unten) bestätigte Konstitution mit einem an das zentrale Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffmoleküls gebundenen Aluminiumatom, das zweite Metallatom wird chelatartig von beiden Schwefelatomen umgeben.

Das Hauptprodukt 2 zeigt dagegen nur wenig charakteristische spektroskopische Befunde. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett für die Trimethylsilylgruppen und im IR-Spektrum treten zwei Absorptionen bei 330 und 368 cm<sup>-1</sup> auf, von denen eine möglicherweise der Al-S-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Erst die Kristallstrukturbestimmung zeigte, daß Schwefelkohlenstoff hier als Sulfu-

TABELLE 1. Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

	2	3
<b>Kristalldaten</b>		
Formel	C <sub>28</sub> H <sub>76</sub> Al <sub>2</sub> SSi <sub>8</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>76</sub> Al <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe [7]	<i>Pcca</i> (Nr. 54)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Z	4	4
Schmp. (°C)	140	130
Meßtemperatur (°C)	-60	-100
<i>d</i> <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.04	1.04
<i>a</i> (pm)	2294.6(2)	1529.1(7)
<i>b</i> (pm)	1711.9(1)	1713.0(8)
<i>c</i> (pm)	1174.7(2)	2018(1)
$\alpha$ (°)	90.0	99.47(4)
$\beta$ (°)	90.0	97.10(4)
$\gamma$ (°)	90.0	106.54(4)
<i>V</i> (10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup> )	4614.4	4916.7
$\mu$ (10 <sup>2</sup> m <sup>-1</sup> ); keine Absorptionskorrektur	3.2	3.5
ungefähre Kristallabmessungen (mm)	0.2 × 0.2 × 0.4	0.2 × 0.2 × 0.3
<b>Datensammlung</b>		
Gerät: Vierkreisdiffraktometer	CAD 4	P2 <sub>1</sub> Syntex
Strahlung: Mo K $\alpha$ , Graphitmonochromator		
Meßbereich	6 ≤ 2 $\theta$ ≤ 44°	3 ≤ 2 $\theta$ ≤ 42°
gemessener Bereich des reziproken Raums	0 ≤ <i>h</i> ≤ 26 0 ≤ <i>k</i> ≤ 19 0 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 0 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Scan-Modus	$\theta$ -2 $\theta$	Wyckoff
symmetrieunabhängige Reflexe	3571	10575
Meßwerte	<i>I</i> > 3 $\sigma$ ( <i>F</i> ): 1486	<i>I</i> > 2.5 $\sigma$ ( <i>F</i> ): 6546
<b>Auswertung</b>		
Programme: SHELXTL-PLUS [8]		
Zahl der verfeinerten Parameter	177	739
$R = \sum \ F_o\  - \ F_c\  / \sum \ F_o\ $	0.085	0.091
$R_g = \{\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w(F_o)^2\}^{1/2}$	0.044	0.066
$w = 1/\sigma^2(F)$		
max. Restelektronendichte (10 <sup>30</sup> e m <sup>-3</sup> )	0.53	0.53

rierungsmittel wirkte und sich eine Schwefelatom in die Al–Al-Bindung eingeschoben hat (Gl. (1)). Im Massenspektrum von **2** läßt sich die Molmasse vermindert um eine Methylgruppe als höchster Massenpeak nachweisen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ein temperaturabhängiges Verhalten: Während man unter Normalbedingungen jeweils ein Singulett für die SiMe<sub>3</sub>- bzw. Methinprotonen erhält, beobachtet man beim Abkühlen einer Lösung in Toluol-*d*<sub>8</sub> auf –70°C die Aufspaltung des Trimethylsilylsignals in drei Resonanzen bei δ = 0.33, 0.27 und 0.23 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1/2/1. Eine entsprechende Veränderung erhielten wir in einem kürzlich publizierten und zu **2** eng verwandten Derivat, in dem lediglich die Schwefel- durch eine Methylenbrücke ersetzt ist [6]. Möglicherweise tritt in beiden Molekülen eine durch die sterische Überbeanspruchung verursachte gehinderte Rotation auf. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ergibt beim Abkühlen lediglich eine Linienverbreiterung, ohne daß getrennte Signale aufgelöst werden.

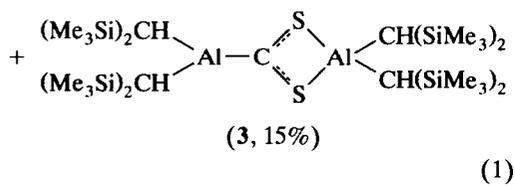
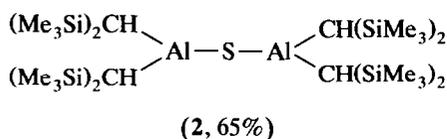
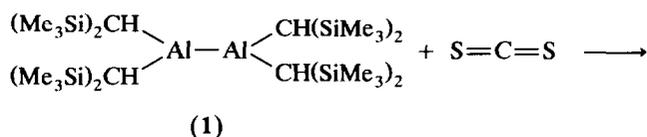


TABELLE 2. Ortskoordinaten und isotrope Schwingungsparameter ( $10^{-22} \text{ m}^2$ ) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **2** (außer Wasserstoff). Die Bezeichnung der Atome ist Abb. 1 zu entnehmen<sup>a</sup>

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
S	0.5000	0.3269(2)	0.2500	4.0(2)
Al	0.5761(1)	0.2606(2)	0.1930(3)	3.1(1)
C1	0.6167(4)	0.3045(6)	0.0654(8)	2.9(4)
Si1	0.6548(2)	0.4008(2)	0.0853(3)	4.4(1)
C11	0.6091(4)	0.4734(5)	0.1634(8)	5.2(5)
C12	0.7245(4)	0.3848(6)	0.1662(8)	6.9(6)
C13	0.6759(4)	0.4487(6)	–0.0521(8)	7.5(6)
Si2	0.5684(1)	0.3011(2)	–0.0659(3)	4.2(1)
C21	0.5193(4)	0.3880(6)	–0.0735(8)	5.2(5)
C22	0.5215(4)	0.2120(6)	–0.0595(9)	6.0(5)
C23	0.6117(4)	0.2894(6)	–0.2001(8)	5.8(5)
C2	0.6016(4)	0.1689(6)	0.2761(8)	3.9(4)
Si3	0.6535(2)	0.2033(2)	0.3937(2)	4.0(1)
C31	0.6382(4)	0.3080(5)	0.4326(8)	5.4(5)
C32	0.6463(4)	0.1454(6)	0.5272(7)	6.0(5)
C33	0.7314(4)	0.1969(6)	0.3463(8)	6.4(6)
Si4	0.6212(2)	0.0791(2)	0.2014(3)	4.2(1)
C41	0.6786(4)	0.0987(6)	0.0929(8)	7.1(6)
C42	0.6467(5)	–0.0008(6)	0.2984(8)	8.1(6)
C43	0.5549(4)	0.0377(6)	0.1300(8)	7.4(6)

<sup>a</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56322, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## 2. Kristallstruktur des Dialuminiumsulfids **2**

**2** fällt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus n-Pentan in Form von farblosen plattenförmigen Kristallen an, aus denen zur Strukturanalyse geeignete Bruchstücke geschnitten wurden. Tabelle 1 enthält Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung; Lage- und isotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. **2** kristallisiert in der zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe *Pcca* mit vier Formeleinheiten in

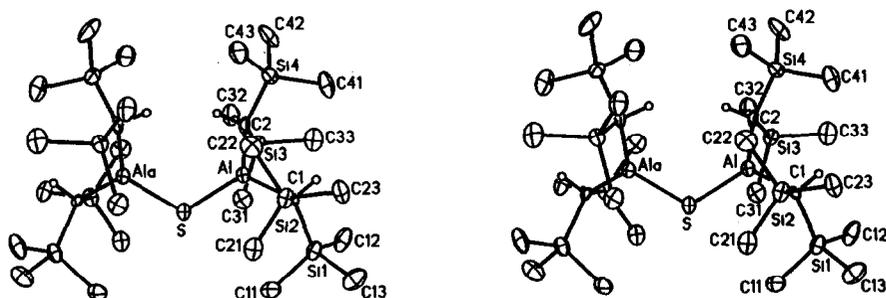


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung eines Moleküls **2**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Der besseren Übersicht wegen wurden nur die α-Wasserstoffatome des elementarorganischen Substituenten eingezeichnet.

TABELLE 3. Wichtige Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für 2

Al-S	218.7(4)	Al-C1	192(1)	Al-C2	194(1)
		C1-Si1	188(1)	C1-Si2	190.0(9)
		C2-Si3	192(1)	C2-Si4	183(1)
Al-S-Al' <sup>a</sup>	117.5(3)	S-Al-C1	115.1(3)		
S-Al-C2	120.5(3)	C1-Al-C2	124.3(4)		
Al-C1-Si1	118.1(5)	Al-C1-Si2	109.8(5)		
Al-C2-Si3	107.5(5)	Al-C2-Si4	120.9(5)		
Si1-C1-Si2	113.6(5)	Si3-C2-Si4	116.9(5)		
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2		<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4
C1-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 1	112.6(4)	111.5(5)	C2-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 1	110.6(4)	110.6(5)
C1-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 2	109.3(5)	109.2(5)	C2-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 2	112.8(4)	113.5(5)
C1-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 3	113.3(4)	112.1(4)	C2-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 3	111.1(4)	109.5(5)

<sup>a</sup> Das Atom Al' wurde durch die Symmetrieeoperation (1 - *x*; *y*; 0.5 - *z*) erzeugt.

der Elementarzelle. Es weist ein zwei Aluminiumatome verbrückendes Schwefelatom (Abb. 1) auf, das auf einer kristallographischen zweizähligen Drehachse liegt. Unter Berücksichtigung einer Verschiebung des Ursprungs in *y* um 0.5 ist 2 bemerkenswerterweise isotyp zu der bereits erwähnten Verbindung mit einer Methylenbrücke zwischen zwei Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminium-Einheiten [6].

Die Al-S-Bindungslänge (Tab. 3) ist mit 218.7 pm sehr kurz. In Tabelle 4 sind die uns bekannten, kristallstrukturanalytisch charakterisierten Verbindungen zusammengefaßt, die eine Bindung zwischen Aluminium und Schwefel aufweisen. Drei Bereiche lassen

sich unterscheiden: Kurze Abstände von 216 bis 220 pm, die vergleichbar sind zu dem Wert in 2 und für Moleküle mit Schwefel in der Koordinationszahl zwei erhalten werden. Mittlere Abstände von 225 bis 241 pm beobachtet man für Bindungen des Aluminiums zu dreibindigem Schwefel, wenn mindestens ein elektronegativer Substituent wie N, S oder Halogen neben den Alkylresten gleichzeitig an das Aluminiumatom bindet. Die Koordinationszahl an Al ist in diesen Verbindungen üblicherweise größer als drei. Eine Ausnahme bildet lediglich das Me<sub>2</sub>Al(SC<sub>5</sub>NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub> [14], das zweifach koordinierten Schwefel enthält, mit einem Al-S-Abstand von durchschnittlich 234 pm aber

TABELLE 4. Literaturüberblick über Verbindungen mit Aluminium-Schwefel-Bindung <sup>a</sup>

	Al-S (pm)	Literatur
<i>zweibindiger Schwefel</i> (Al-S 216–220 pm)		
Al[SC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	217.7(2)–219.1(2)	[9]
Al <sub>4</sub> I <sub>4</sub> (μ-S) <sub>2</sub> (μ-SMe) <sub>4</sub>	216(1)–220(1)	[10]
[(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> Al-S-Al[CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (2)	218.7(4)	
<i>dreibindiger Schwefel</i> — AlR <sub>3-n</sub> X <sub>n</sub> ( <i>n</i> = 1, 2, 3) (Al-S 225–241 pm)		
Al(S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	239.6 (MW)	[3]
Al <sub>4</sub> I <sub>4</sub> (μ-S) <sub>2</sub> (μ-SMe) <sub>4</sub>	229(1)–230(1)	[10]
[Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ](C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(S)CP(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> [Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	225.4(3)–235.0(3)	[11]
[MeS-AlMe <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	234.5(2); 235.1(2)	[12]
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al[(Me <sub>3</sub> CN)P(S)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )]	235.5(1)	[13]
Me <sub>2</sub> Al(S-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> AlMe <sub>2</sub>	233.5(3); 234.1(3)	[14]
Cl <sub>3</sub> Al-S=P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	229.7(2)	[15]
(Me <sub>2</sub> Al-SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	239.7(2)–241.3(2)	[16]
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(S)CH(AlMe <sub>2</sub> )P(S)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> · AlMe <sub>3</sub>	238.8(2)	[17]
[(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> Al-CS <sub>2</sub> -Al[CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3)	239.4 (MW)	
<i>AlR<sub>3</sub>-SR<sub>2</sub></i> (Al-S > 246 pm)		
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(S)CH(AlMe <sub>2</sub> )P(S)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> · AlMe <sub>3</sub>	246.0(2)	[17]
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(S)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P(S)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (AlMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	250.6(3)	[17]
[Me <sub>3</sub> Al-S=C=N-AlMe <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> K	248.9(2)	[18]
(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (AlMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	251.2(2); 253.1(2)	[19]
(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> · AlMe <sub>3</sub>	271.8(3); 305.2(3)	[20]

<sup>a</sup> MW = Mittelwert; X = elektronegativer Substituent wie S, N oder Halogen; SR<sub>2</sub> gilt auch für Liganden mit Doppelbindung zum Schwefel.

im mittleren Bereich der in Tabelle 3 aufgeführten Bindungslängen liegt. Bei Addukten von Trialkylalaneln an neutrale Schwefelderivate ergeben sich für die Al-S-Bindung Werte > 246 pm. Der Winkel am zentralen Chalkogen in **2** ist mit 117.5° sehr stark aufgeweitet; in dem oben angesprochenen analogen CH<sub>2</sub>-verbrückten Derivat erhält man eine noch stärkere Aufweitung auf 129.6° [6], die wir bereits früher mit einer elektrostatischen Abstoßung der partiell positiv geladenen Aluminiumatome bzw. einer sterischen Wechselwirkung zwischen den voluminösen Substituenten erklärten. Die unterschiedlichen Winkel lassen sich vermutlich auf die im Vergleich zum Al-CH<sub>2</sub>-Al-Derivat (Al-C = 193.8(1) pm) verlängerte Bindung zum Brückenatom in **2** zurückführen. In den Tetramethylethylendiamin-Addukten des Cl<sub>2</sub>In-CH<sub>2</sub>-InCl<sub>2</sub> bzw. Cl(Br)In-CH<sub>2</sub>-InCl<sub>2</sub> [21] entsprechen sowohl der Abstand zum zentralen Kohlenstoffatom mit 215 pm als auch der Winkel In-CH<sub>2</sub>-In mit 118° sehr genau den hier beobachteten Verhältnissen.

Wie in der methylenverbrückten Verbindung liegen auch in **2** die Al-C-Abstände zum elementorganischen Substituenten mit 192 und 194 pm gegenüber dem Dialan(4) **1** (198 pm) [1] verkürzt vor. Das Aluminiumatom besitzt eine annähernd planare Umgebung und befindet sich mit 4.5 pm nur wenig oberhalb der durch die Atome S, C1 und C2 aufgespannten Ebene. Anders als in dem Dialan(4) **1** mit planarem Molekülgerüst stehen in **2** die beiden Molekülhälften annähernd auf Lücke, und die Flächennormalen der Dreiecke Al, S und Al' bzw. Al, C1 und C2 schließen einen Winkel von 39.9° ein. Die sich im Festkörper einstellende Konformation mit einem Wasserstoffatom der Methin-Gruppe des einen Substituenten in die Lücke zwischen den beiden Trimethylsilylgruppen des zweiten elementorganischen Restes wurde auch an anderen Bis(trimethylsilyl)methylverbindungen der dritten Hauptgruppe beobachtet [1,22,23]; sie ist bei einem Einfrieren der freien Drehbarkeit um die Al-C-Bindungen vermutlich für die in den Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren beobachtete Aufspaltung des Trimethylsilylsignals verantwortlich.

Aus den beobachteten Strukturparametern läßt sich in Übereinstimmung mit der Beschreibung des monomeren Al[SC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> [9] keineswegs eine π-Wechselwirkung zwischen freien Elektronenpaaren am Schwefel und leeren p-Orbitalen an den beiden Aluminiumatomen sicher nachweisen. Für ein Schwefelatom im elektronischen Grundzustand sollte diese Wechselwirkung zu einem senkrecht zur Molekülebene stehenden p-Orbital erfolgen, was für eine optimale Überlappung aber eine aus sterischen Gründen nicht mögliche coplanare Anordnung der Substituenten voraussetzt. Gegen eine Veränderung in Richtung eines

sp-hybridisierten Zentralatoms spricht die geringe Winkelaufweitung, zumal in Übergangsmetallverbindungen mit Elementen der sechsten Hauptgruppe als Brückenatome Winkel bis 180° nachgewiesen werden, die eine π-Wechselwirkung zwischen Metall und Chalkogen eher belegen [24].

### 3. Molekülstruktur des Dithiocarbonylderivats **3**

Für eine Strukturanalyse geeignete Einkristalle von **3** erhält man durch mehrmaliges Umkristallisieren aus n-Pentan. Es kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit; soweit in der folgenden Diskussion Abstände oder Winkel angegeben sind, werden in Klammern die entsprechenden Werte des zweiten Moleküls zusätzlich angeführt. Tabelle 1 enthält die Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung, Tabelle 5 die Lage- und isotropen Schwingungsparameter der Atome außer Wasserstoff.

Wie Abb. 2 zeigt, hat sich in **3** ein vollständiges Molekül CS<sub>2</sub> in die Al-Al-Bindung des Dialans(4) **1** eingeschoben. Dabei bindet eines der Metallatome an das zentrale Kohlenstoffatom, während die beiden Schwefelatome chelatartig das zweite Al-Atom einschließen. Somit liegen in einem Molekül drei- und vierfach koordiniertes Aluminium (Al1 bzw. Al3 und Al2 bzw. Al4) nebeneinander vor. Al1 ist nahezu ideal planar umgeben und liegt nur 1.3 pm (0.9 pm) oberhalb der von den Atomen C1, C2 und CO1 (C3, C4, CO2) aufgespannten Ebene. Dagegen weicht die Umgebung an Al2 (Al4) erwartungsgemäß mit einem sehr spitzen Winkel SAIS von 73.7° (74.2°) und einem aufgeweiteten Winkel zwischen den elementorganischen Substituenten C3AlC4 von 118.9° (121.6°; Tabelle 6) stark von der idealen tetraedrischen Geometrie ab.

Ähnlich wie in der Kristallstruktur des Dialans(4) **1** [1] liegen auch in dem Schwefelkohlenstoff-Derivat **3** mit Ausnahme des CS<sub>2</sub>-Fragments die Atome des Molekülzentrums (Al1, C1, C2, Al2, C3 und C4) nahezu ideal in einer Ebene. Die Flächennormalen der Dreiecke Al1, C1 und C2 bzw. Al2, C3 und C4 schließen einen Winkel von nur 2.1° ein; er weicht im zweiten Molekül mit 9.8° etwas deutlicher von der Planarität ab. Die CS<sub>2</sub>-Einheit steht auf dieser Ebene nahezu senkrecht; die Winkel zu den Flächennormalen der oben genannten Dreiecke betragen 82.8 bzw. 84.8° (85.7 bzw. 84.6°). Die beiden Al-Atome sind deutlich über die Ebene des CS<sub>2</sub>-Fragments angehoben, wobei das dreifach koordinierte Metallatom Al1 (Al3) mit 22.6 pm (19.5 pm) den größeren Wert im Vergleich zu dem verzerrt tetraedrisch umgebenen Al2 mit 10.3 pm (Al4 11.6 pm) aufweist.

TABELLE 5. Ortskoordinaten und äquivalente Schwingungsparameter (10<sup>-22</sup> m<sup>2</sup>) für die Atome der asymmetrischen Einheit (außer Wasserstoff). Die Bezeichnung der Atome ist Abb. 2 zu entnehmen.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
<i>Molekül 1:</i>				
S1	0.2832(2)	0.3394(2)	0.7055(2)	3.6(1)
S2	0.2579(2)	0.1650(2)	0.6962(2)	3.5(1)
CO1	0.3032(7)	0.2531(7)	0.6689(5)	3.2(5)
Al1	0.3925(2)	0.2529(2)	0.6011(2)	3.0(1)
Al2	0.2041(2)	0.2525(2)	0.7753(2)	2.8(1)
C1	0.3512(8)	0.2440(6)	0.5044(5)	3.1(5)
Si1	0.2738(2)	0.1413(2)	0.4505(2)	3.6(2)
C11	0.3386(9)	0.0651(7)	0.4361(6)	6.1(6)
C12	0.1757(8)	0.0954(7)	0.4916(6)	5.0(6)
C13	0.2231(9)	0.1500(8)	0.3635(6)	6.6(7)
Si2	0.3154(2)	0.3378(2)	0.4924(2)	3.5(2)
C21	0.3432(9)	0.3673(7)	0.4106(6)	5.5(6)
C22	0.3840(8)	0.4311(7)	0.5613(6)	5.0(6)
C23	0.1902(8)	0.3199(7)	0.4947(7)	5.4(6)
C2	0.5180(8)	0.2647(8)	0.6451(5)	4.0(6)
Si3	0.5371(2)	0.1610(2)	0.6265(2)	3.7(2)
C31	0.5858(9)	0.1480(8)	0.5463(6)	5.4(6)
C32	0.4242(8)	0.0757(7)	0.6198(6)	5.4(6)
C33	0.6187(8)	0.1463(8)	0.6954(6)	5.7(6)
Si4	0.6133(2)	0.3580(2)	0.6422(2)	4.3(2)
C41	0.6009(8)	0.4510(7)	0.6966(6)	5.6(6)
C42	0.6173(9)	0.3741(8)	0.5536(6)	6.3(7)
C43	0.7295(8)	0.3516(8)	0.6744(7)	7.8(7)
C3	0.2733(7)	0.2674(6)	0.8688(5)	2.7(5)
Si5	0.2550(3)	0.1656(2)	0.8964(2)	4.4(2)
C51	0.248(1)	0.1798(7)	0.9913(6)	6.2(7)
C52	0.348(1)	0.1181(9)	0.8788(7)	7.9(8)
C53	0.1426(9)	0.0855(7)	0.8515(6)	6.3(6)
Si6	0.3946(2)	0.3396(2)	0.8926(2)	4.5(2)
C61	0.4513(9)	0.3414(8)	0.9821(6)	6.8(7)
C62	0.3985(9)	0.4482(8)	0.8902(7)	6.8(7)
C63	0.4706(8)	0.3124(8)	0.8317(6)	5.3(6)
C4	0.0718(8)	0.2394(7)	0.7629(6)	3.2(5)
Si7	0.0458(2)	0.3401(2)	0.7825(2)	4.2(2)
C71	0.0329(9)	0.3886(8)	0.7054(7)	6.9(8)
C72	-0.0638(8)	0.3248(8)	0.8192(6)	5.8(6)
C73	0.1392(9)	0.4181(7)	0.8461(6)	5.7(6)
Si8	-0.0033(2)	0.1641(2)	0.6825(2)	4.4(2)
C81	0.0354(8)	0.1944(8)	0.6044(6)	5.8(6)
C82	0.0023(8)	0.0579(7)	0.6811(7)	6.1(6)
C83	-0.1281(8)	0.1567(9)	0.6725(6)	6.6(7)
<i>Molekül 2:</i>				
S3	0.1505(2)	0.8366(2)	0.8404(2)	4.4(1)
S4	0.1218(2)	0.6604(2)	0.8279(2)	4.3(1)
CO2	0.1669(7)	0.7471(7)	0.8017(6)	3.7(5)
Al3	0.2529(2)	0.7534(2)	0.7312(2)	3.1(2)
Al4	0.0736(2)	0.7490(2)	0.9103(2)	3.2(2)
C5	0.2076(8)	0.7451(7)	0.6354(6)	3.6(6)
Si9	0.1745(3)	0.8407(2)	0.6246(2)	3.9(2)
C91	0.0472(8)	0.8255(8)	0.6227(7)	5.9(7)
C92	0.2410(8)	0.9294(7)	0.6987(6)	4.7(6)
C93	0.2056(9)	0.8737(8)	0.5453(6)	6.1(7)
Si10	0.1268(2)	0.6441(2)	0.5812(2)	4.0(2)
C101	0.0277(8)	0.6021(8)	0.6224(7)	6.0(6)
C102	0.1882(8)	0.5640(8)	0.5660(6)	6.2(7)
C103	0.080(1)	0.6548(8)	0.4955(6)	7.0(7)

TABELLE 5 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
C6	0.3803(7)	0.7698(6)	0.7745(5)	2.9(5)
Si11	0.4032(2)	0.6680(2)	0.7555(2)	4.3(2)
C111	0.2901(9)	0.5810(7)	0.7469(6)	5.8(7)
C112	0.4463(9)	0.6553(7)	0.6742(6)	6.0(7)
C113	0.4870(9)	0.6568(9)	0.8246(8)	8.6(9)
Si12	0.4739(2)	0.8643(2)	0.7684(2)	4.8(2)
C121	0.467(1)	0.8761(8)	0.6779(7)	7.8(8)
C122	0.461(1)	0.9561(8)	0.8234(8)	8.5(8)
C123	0.5921(8)	0.8587(8)	0.7976(8)	8.1(8)
C7	0.1504(8)	0.7809(7)	1.0039(5)	3.3(5)
Si13	0.2545(2)	0.7466(2)	1.0191(2)	4.0(2)
C131	0.3147(9)	0.7862(8)	1.1094(6)	7.1(7)
C132	0.2254(9)	0.6314(8)	1.0032(8)	7.4(7)
C133	0.3420(8)	0.7865(9)	0.9650(6)	6.6(7)
Si14	0.1660(3)	0.8916(2)	1.0432(2)	4.6(2)
C141	0.164(1)	0.9075(8)	1.1362(6)	6.7(7)
C142	0.0713(9)	0.9279(8)	1.0054(6)	6.8(7)
C143	0.2734(9)	0.9621(8)	1.0301(7)	6.4(7)
C8	-0.0642(7)	0.7179(7)	0.8957(5)	3.4(5)
Si15	-0.1231(2)	0.7498(2)	0.8219(2)	3.8(2)
C151	-0.0960(8)	0.7044(8)	0.7405(5)	4.7(6)
C152	-0.0925(9)	0.8630(7)	0.8323(7)	6.5(7)
C153	-0.2519(7)	0.7143(8)	0.8128(6)	5.5(6)
Si16	-0.1166(2)	0.6106(2)	0.9060(2)	3.9(2)
C161	-0.1432(9)	0.5341(7)	0.8232(6)	6.0(6)
C162	-0.2253(8)	0.5985(8)	0.9424(7)	6.5(7)
C163	-0.0353(9)	0.5779(7)	0.9638(7)	7.0(7)

Die Al-S-Abstände in dem sich ausbildenden Heterozyklus ordnen sich mit im Mittel 239.4 pm (239.3 pm) im mittleren Bereich der in Tabelle 4 genannten Al-S-Bindungslängen zu dreibindigem Schwefel ein; sie entsprechen damit sehr genau den im Al(S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> mit ebenfalls chelatartig gebundener CS<sub>2</sub>-Gruppierung beobachteten Werten von durchschnittlich 239.6 pm [3]. Das delokalisierte π-System an Schwefel und Kohlenstoff zeigt im übrigen Abstände und Winkel, die auch an anderen Verbindungen beispielsweise aus dem Bereich der Übergangsmetallchemie beobachtet wurden [25]; das zentrale Kohlenstoffatom weist mit einer Winkelsumme von 359.6° (359.7°) eine planare Umgebung auf. Die Al-C-Bindungen zum elementorganischen Substituenten sind erwartungsgemäß am vierfach koordinierten Metallatom mit 197 pm (200 pm) länger als am zweiten Metallzentrum mit der Koordinationsszahl drei (195 pm für beide Moleküle). Im Vergleich dazu ist der Abstand AlCO1 (CO2) zum Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs überraschenderweise auf 205 pm (205 pm) verlängert. Damit ist, wie bereits aufgrund der Molekülkonformation feststellbar, eine Wechselwirkung des π-Systems mit dem leeren p-Orbital am Aluminiumatom Al1 (Al3) auszuschließen. In den Dithiocarbamaten, in denen ein Stickstoffatom an den zentralen Kohlenstoff bindet,

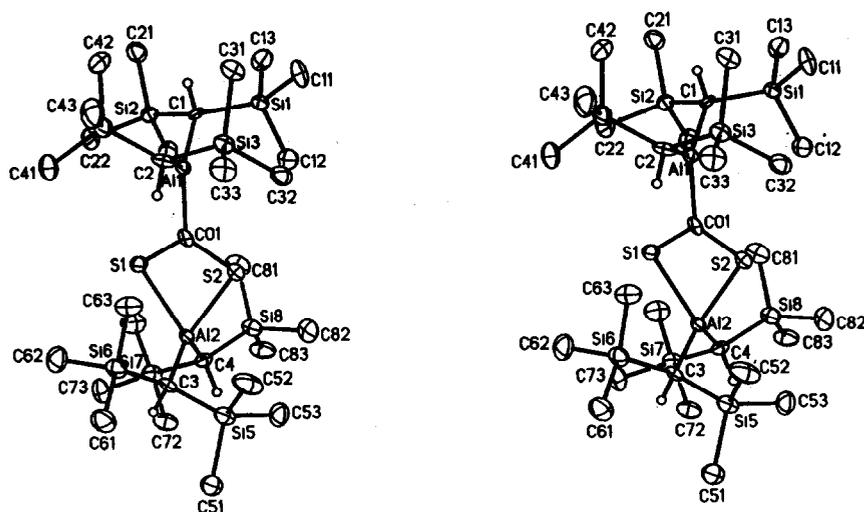


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung eines Moleküls 3. Die Darstellung entspricht Abb. 1.

TABELLE 6. Wichtige Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für 3

<b>Molekül 1</b>							
Si1-CO1	167(1)	S2-CO1	168(1)	C1-Si1	188.3(9)	C1-Si2	188(1)
Si1-Al2	239.8(5)	S2-Al2	239.0(5)	C2-Si3	187(1)	C2-Si4	185(1)
Al1-CO1	205(1)			C3-Si5	187(1)	C3-Si6	186.6(9)
Al1-C1	194(1)	Al2-C3	198(1)	C4-Si7	187(1)	C4-Si8	190(1)
Al1-C2	195(1)	Al2-C4	195(1)				
<b>Molekül 2</b>							
S3-CO2	170(1)	S4-CO2	165(1)	C5-Si9	188(1)	C5-Si10	188(1)
S3-Al4	239.2(5)	S4-Al4	239.3(5)	C6-Si11	186(1)	C6-Si12	186(1)
Al3-CO2	205(1)			C7-Si13	186(1)	C7-Si14	187(1)
Al3-C5	194(1)	Al4-C7	200(1)	C8-Si15	188(1)	C8-Si16	184(1)
Al3-C6	196(1)	Al4-C8	199(1)				
<b>Molekül 1</b>							
Al2-S1-CO1	84.1(4)	Al2-S2-CO1	84.0(4)	Al1-CO1-S2		118.7(7)	
S2-CO1-S1	118.1(7)	S1-Al2-S2	73.7(2)	Al1-CO1-S1		122.8(6)	
CO1-Al1-C1	121.1(5)	S1-Al2-C3	115.3(3)	S2-Al2-C3		109.5(4)	
CO1-Al1-C2	112.8(5)	S1-Al2-C4	112.6(4)	S2-Al2-C4		118.6(3)	
C1-Al1-C2	126.1(5)	C3-Al2-C4	118.9(5)	Al2-C3-Si5		111.5(4)	
Al1-C1-Si1	119.6(6)	Al1-C2-Si3	108.4(5)	Al2-C3-Si6		118.7(6)	
Al1-C1-Si2	109.1(5)	Al1-C2-Si4	118.8(7)	Si5-C3-Si6		115.0(6)	
Al2-C4-Si7	113.6(5)	Si1-C1-Si2	115.8(6)	Si7-C4-Si8		114.4(6)	
Al2-C4-Si8	116.4(6)	Si3-C2-Si4	118.3(7)				
<b>Molekül 2</b>							
Al4-S3-CO2	82.9(4)	Al4-S4-CO2	83.9(4)	Al3-CO2-S3		118.6(6)	
S3-CO2-S4	118.9(7)	S3-Al4-S4	74.2(2)	Al3-CO2-S4		122.2(7)	
CO2-Al3-C5	121.7(5)	S3-Al4-C7	109.0(3)	S4-Al4-C7		115.0(4)	
CO2-Al3-C6	111.0(5)	S3-Al4-C8	116.9(4)	S4-Al4-C8		110.6(3)	
C5-Al3-C6	127.3(5)	C7-Al4-C8	121.6(5)	Al4-C7-Si13		119.3(6)	
Al3-C5-Si9	109.5(6)	Al3-C6-Si11	107.9(4)	Al4-C7-Si14		110.6(6)	
Al3-C5-Si10	120.6(6)	Al3-C6-Si12	119.1(6)	Si13-C7-Si14		115.5(5)	
Al4-C8-Si15	117.1(6)	Si9-C5-Si10	115.3(6)	Si15-C8-Si16		116.2(5)	
Al4-C8-Si16	111.4(7)	Si11-C6-Si12	117.2(6)				

beobachtet man dagegen durch die Einbeziehung des freien Elektronenpaares in das delokalisierte Elektronensystem eine signifikante Verkürzung der C–N-Bindung [3,25]. Unter der Voraussetzung, daß ein leichter präparativer Zugang zu dem Fragment [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>-AlCS<sub>2</sub><sup>-</sup> gelingt, ist es möglicherweise auch als elektronenarmer Dithioligand im Rahmen der Übergangsmetallchemie von Interesse.

Bemerkenswerterweise ordnen sich die Bis(trimethylsilyl)methylreste an den unterschiedlich koordinierten Metallatomen auf verschiedene Weise an: Während sich an dem dreifach substituierten Aluminiumatom eine Konformation wie in **2** mit dem  $\alpha$ -Wasserstoffatom des einen in die Lücke der beiden Trimethylsilylgruppen des zweiten Substituenten ausbildet, weisen die  $\alpha$ -Wasserstoffatome am vierfach koordinierten Aluminium aufeinander zu. Diese Konformation, in der die Al–S-Bindungen jeweils in die Lücke zwischen den beiden Trimethylsilylgruppen ragen, wird immer dann beobachtet, wenn die vierte Koordinationsstelle am Aluminium besetzt ist, wie im (Tetramethylethylen-diamin)lithium-di( $\mu$ -chlor)bis[bis(trimethylsilyl)methyl]indat [23] oder dem Kalium-dichlorbis[bis(trimethylsilyl)methyl]alanat [26]. Offensichtlich stellt sich am dreifach koordinierten Metallatom eine Konformation ein, die eine optimale Überlappung für eine hyperkonjugative Wechselwirkung des unbesetzten  $p$ -Orbitals mit den Si–C-Bindungen des als guter Elektronendonator bekannten CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Restes gestattet; wir haben darüber bereits an anderer Stelle berichtet [22,23]. Bei den gesättigten Metallatomen entfallen möglicherweise elektronische Einschränkungen, und die beobachtete Molekülstruktur, in der die Wasserstoffatome aufeinander weisen, allerdings deutlich gegeneinander verdreht von der idealen spiegelsymmetrischen Anordnung abweichen, entspricht einer sterisch günstigeren Anordnung.

#### 4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon und in mit LiAlH<sub>4</sub> getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

##### 4.1. Synthese von **2** und **3**

0.48 g (0.70 mmol) Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialan(4) (**1**) werden in 10 ml CS<sub>2</sub> gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe des Ansatzes ändert sich dabei mit fortschreitender Reaktion von zunächst farblos über grün nach braun. Der überschüssige Schwefelkohlenstoff wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in ca. 5 ml Toluol gelöst. Nach 24 h bei 0°C kristallisiert eine erste Fraktion von stark verunreinigtem **2** aus, die durch weiteres

Umkristallisieren aus *n*-Pentan schließlich die reine Verbindung ergibt. Aus der Toluollösung erhält man nach dem Aufkonzentrieren im allgemeinen bei –30°C eine zweite Fraktion von verunreinigtem **2**, mit der, wie eben beschrieben, verfahren wird. Aus der sehr stark aufkonzentrierten Mutterlauge kristallisiert schließlich **3** beim Abkühlen auf –30°C aus. Ausbeute 0.33 g (65%) **2** in Form farbloser Kristalle und 0.08 g (15%) **3** im Form gelber Kristalle.

##### 4.2. Charakterisierung des Dialuminiumsulfids **2**

Schmp. (abgeschmolzene Kapillare; unter Argon): 140°C. Molmassenbestimmung (kryoskopisch in Benzol): gef. 739, ber. 723.6 g mol<sup>-1</sup>. Massenspektrum (70 eV, 385 K): 707.3 (5.8%) M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>; 563.3 (100%) M<sup>+</sup> – CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. <sup>1</sup>H NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Normaltemperatur):  $\delta$  = 0.35 (SiMe<sub>3</sub>); –0.16 ppm (CHSi<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, –70°C):  $\delta$  = 0.33, 0.27 und 0.23 (SiMe<sub>3</sub>, Intensitätsverhältnis 1/2/1); –0.12 und –0.32 ppm (breit, CHSi<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (62.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.3 (SiMe<sub>3</sub>); 16.6 (AlC). IR (Nujolverreibung zwischen CsBr-Platten; cm<sup>-1</sup>): 1261s, 1250vs  $\delta$ (CH<sub>3</sub>); 1008vs  $\delta$ (CH); 935s, 915sh, 842vs, 775s, 758s, 740m  $\rho$ (CH<sub>3</sub>); 708m, 685sh, 675s  $\nu_{as}$ (SiC<sub>3</sub>); 641w, 629w, 610w  $\nu_s$ (SiC<sub>3</sub>); 532s, 510m, 470m  $\nu$ (AlC<sub>2</sub>); 368w, 330vw  $\nu$ (AlS),  $\delta$ (SiC<sub>3</sub>).

##### 4.3. Charakterisierung des Dithioderivats **3**

Schmp. (abgeschmolzene Kapillare; unter Argon): 130°C. Molmassenbestimmung (kryoskopisch in Benzol): gef. 769, ber. 767.7 g mol<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.31 und 0.29 (SiMe<sub>3</sub>); –0.05 (CAICH); –0.58 ppm (S<sub>2</sub>AlCH). <sup>13</sup>C NMR (62.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.5 und 4.6 (SiMe<sub>3</sub>); 6.8 (br.) und 10.4 (CHSi<sub>2</sub>); 240.0 ppm (CS<sub>2</sub>). IR (Nujolverreibung zwischen CsBr-Platten; cm<sup>-1</sup>): 1255sh, 1245vs  $\delta$ (CH<sub>3</sub>); 1045m  $\nu$ (CS<sub>2</sub>); 998s  $\delta$ (CH); 919s, 835vs, 770s, 747s, 721w  $\rho$ (CH<sub>3</sub>); 668s  $\nu_{as}$ (SiC<sub>3</sub>); 621w, 605vw  $\nu_s$ (SiC<sub>3</sub>); 515m, 503sh  $\nu$ (AlC<sub>2</sub>); 375w, 358w, 310w  $\nu$ (AlS<sub>2</sub>),  $\delta$ (SiC<sub>3</sub>).

#### Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Unterstützung. Herrn Dr. Wolfgang Schwarz danken wir für die Sammlung des Datensatzes von **3** am Diffraktometer des Instituts für Anorganische Chemie (Stuttgart).

#### Literatur

- 1 W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1113.
- 2 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **386** (1971) 129.
- 3 H. Nöth und P. Konrad, *Chem. Ber.*, **116** (1983) 3552; siehe auch:

- K. Dymok, G. J. Palenik, J. Slezak, C. L. Raston und A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 28.
- 4 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- 5 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981.
- 6 M. Layh und W. Uhl, *Polyhedron*, 9 (1990) 277.
- 7 T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- 8 *SHELXTL-PLUS*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, 1989.
- 9 K. Ruhlandt-Senge und P. P. Power, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2633.
- 10 A. Boardman, R. W. H. Small und I. J. Worrall, *Inorg. Chim. Acta*, 120 (1986) L23.
- 11 G. H. Robinson, M. F. Self, W. T. Pennington und S. A. Sangokoya, *Organometallics*, 7 (1988) 2424.
- 12 D. J. Brauer und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5462.
- 13 V. D. Romanenko, V. F. Shul'gin, V. V. Skopenko, A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, I. E. Boldeskul und L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, 55 (1985) 282; *J. Gen. Chem. USSR*, 55 (1985) 246.
- 14 R. Kumar, V. S. J. de Mel und J. P. Oliver, *Organometallics*, 8 (1989) 2488.
- 15 N. Burford, B. W. Royan, R. E. v. H. Spence und R. D. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 2111.
- 16 V. S. J. de Mel, R. Kumar und J. P. Oliver, *Organometallics*, 9 (1990) 1303.
- 17 M. F. Self, B. Lee, S. A. Sangokoya, W. T. Pennington und G. H. Robinson, *Polyhedron*, 9 (1990) 313.
- 18 R. Shakir, M. J. Zaworotko und J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 9.
- 19 G. H. Robinson, H. Zhang und J. L. Atwood, *Organometallics*, 6 (1987) 887.
- 20 G. H. Robinson und S. A. Sangokoya, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 1494.
- 21 M. A. Khan, C.eppe und D. G. Tuck, *Organometallics*, 5 (1986) 525.
- 22 W. Uhl, M. Layh und T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 289.
- 23 W. Uhl, M. Layh und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 139.
- 24 N. M. Kostic und R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 337; J. Schiemann, P. Hübener und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1021; T. J. Greenhough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3543.
- 25 W. K. Dean und D. G. Vanderveer, *J. Organomet. Chem.*, 144 (1978) 65; J. L. Templeton und B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6568; P. M. Bailey, S. H. Taylor und P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4711; C. L. Raston und A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 32 und dort zitierte Literatur.
- 26 W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1349.