

JOM 23263

## Über dimere Dimethylmetall-bis(trimethylgermyl)amide des Aluminiums, Galliums und Indiums

M. Trapp, H.-D. Hausen, G. Weckler und J. Weidlein

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

(Eingegangen den 18. September 1992)

### Abstract

The dimethylmetal bis(trimethylgermyl)amides of Al, Ga, and In have been prepared from  $\text{Li}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2]$  and  $\text{Me}_2\text{MCl}$  ( $\text{Me} = \text{CH}_3$ ,  $\text{M} = \text{Al, Ga}$ ) or  $\text{Me}_2\text{MCN}$  ( $\text{M} = \text{Ga, In}$ ) in inert solvents. The NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) and vibrational spectra (IR and Raman) of these dimeric compounds have been assigned and discussed. According to the X-ray structure determination  $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{GeMe}_3)_2]_2$  crystallizes in the monoclinic space group  $C2/c$  ( $Z = 4$ ,  $R = 0.032$ ) and is isomorphous with the bis(trimethylsilyl) homologue.

### Zusammenfassung

Die Dimethylmetall-bis(trimethylgermyl)amide von Al, Ga und In sind in inerten Lösungsmitteln aus  $\text{Li}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2]$  und  $\text{Me}_2\text{MCl}$  ( $\text{Me} = \text{CH}_3$ ,  $\text{M} = \text{Al, Ga}$ ) oder  $\text{Me}_2\text{MCN}$  ( $\text{M} = \text{Ga, In}$ ) dargestellt worden. Die NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )- und die Schwingungsspektren (IR und Raman) dieser dimeren Verbindungen werden zugeordnet und diskutiert. Nach Aussage der Röntgenstrukturanalyse kristallisiert  $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{GeMe}_3)_2]_2$  in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  ( $Z = 4$ ,  $R = 0.032$ ) und ist mit der homologen Bis(trimethylsilyl) Verbindung isomorph.

### 1. Einleitung

Einfache Diorganometallamide der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{R}_2\text{MNR}'\text{R}''$  (mit  $\text{M} = \text{Al, Ga}$  und  $\text{In}$  [1]) sind seit langem bekannt. Da es sich um flüchtige, nur mäßig empfindliche Verbindungen handelt, haben sie als potentielle Quellenmaterialien in Epitaxieprozessen (MOCVD) zur Darstellung von 13/15 Halbleiterschichten Interesse gefunden. Aus dem gleichen Grund wurden unlängst zahlreiche, neue Vertreter dieser Verbindungsklasse mit  $\text{M} = \text{In}$  synthetisiert und spektroskopisch wie auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert [2].

Für die Darstellung dieser Diorganometallamide können folgende Standardverfahren genutzt werden: die "HX-Methode" bedient sich als Ausgangsmaterial eines Metalltrialkyls,  $\text{MR}_3$ , welches mit einem Amin,  $\text{HNR}'\text{R}''$ , zur Reaktion gebracht wird. Über die ge-

legentlich isolierbare Adduktzwischenstufe  $\text{R}_3\text{M} \cdot \text{NHR}'\text{R}''$  erfolgt unter spontaner, meist aber erst bei erhöhter Temperatur ( $T > 100^\circ\text{C}$ ) vollständiger Eliminierung von  $\text{RH}$  die Bildung des gewünschten Amids  $\text{R}_2\text{MNR}'\text{R}''$ . Das Verfahren ist also nur bei thermisch stabilen Endprodukten anwendbar.

Die weitaus häufiger angewandte "Salzmethode" vermeidet die Anwendung der sauerstoffempfindlichen Metalltrialkyle und geht von den weniger heiklen Diorganometallchloriden (seltener Bromiden) sowie den lithiierten Aminen,  $\text{LiNR}'\text{R}''$ , aus. Man arbeitet in Lösung (Ether oder inerte Kohlenwasserstoffe); allerdings erschwert hier die Bildung von feinteiligem  $\text{LiCl}$  die Aufarbeitung und mindert die Ausbeute an  $\text{R}_2\text{MNR}'\text{R}''$ , was durchaus auch auf ionische Folgeprodukte der Art  $\text{Li}[\text{R}_2\text{MNR}'\text{R}''\text{Cl}]$  zurückgeführt werden kann.

Die am eingehendsten untersuchten Dimethylindiumamide sind im festen, gelösten und gasförmigen Zustand zweifach assoziiert und weisen ein weitgehend

Correspondence to: Dr. J. Weidlein.

planares, fast quadratisches  $\text{In}_2\text{N}_2$ -Grundgerüst auf. In dieser Reihe stellt das Amid  $\text{Me}_2\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2$  einen Sonderfall dar, der sich durch seine hohe Tendenz zur Dissoziation auszeichnet: die Verbindung ist in Lösung (selbst in Nujol) und im Gaszustand monomer, weist einen ungewöhnlich niedrigen Schmelzpunkt von nur 37–38°C (gegenüber den vergleichbaren Amiden mit etwa 90 bis 190°C) auf und zersetzt sich bei Temperaturen oberhalb 130°C, wobei u.a.  $\text{InMe}_3$  gebildet wird. Im Kristall werden aber 4-Ring Einheiten mit etwas aufgeweiteten In–N Abständen (230 gegenüber durchschnittlich 224.6 pm) und sehr kleinen C–In–C-Bindungswinkeln (109° gegenüber 118 bis 131°) gefunden. Diese signifikanten Unterschiede zu den übrigen Dimethylindiumamiden können möglicherweise mit dem großen Raumbedarf der sperrigen  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Reste erklärt werden. In Einklang hiermit steht auch die Tatsache, daß weder die homologe Gallium- noch die Aluminiumverbindung in analysenreiner Form erhalten werden konnte, weil bereits bei Raumtemperatur Zersetzung unter Bildung von  $\text{MMe}_3$ ,  $\text{MeM}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  und/oder  $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  eintritt [3,4].

Zweifellos sind aber auch die metallständigen (Alkyl)Reste auf die Assoziations Tendenz solcher Amidoderivate von Einfluß. Es wundert daher nicht, daß  $\text{Et}_2\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2$  [5],  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2$  [6] oder auch  $(^t\text{-Bu})_2\text{InNC}(\text{Me}_2\text{XCH}_2)_3\text{CMe}_2$  [7] nur monomere Spezies hoher Flüchtigkeit darstellen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Trimethylgermyl-substituierten Amiden, Carbo- sowie Schwefeldiimiden [8] versuchten wir, nach einem der genannten Syntheseverfahren zu monomeren Amiden der Form  $\text{Me}_2\text{MN}(\text{GeMe}_3)_2$  (mit  $\text{M} = \text{Al, Ga und In}$ ) zu gelangen.

## 2. Darstellung und Eigenschaften

Die Trimethyle des Aluminiums, Galliums und Indiums reagieren mit  $\text{HN}(\text{GeMe}_3)_2$  nicht unter Abspaltung von  $\text{CH}_4$ , was für die beiden schweren Trialkyle den Gegebenheiten der Umsetzungen mit  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  entspricht. Während aber  $\text{AlMe}_3$  mit Hexamethyldisilazan das monomere Bisamid  $\text{MeAl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  und zwei Äquivalente  $\text{CH}_4$  liefert [9], ergibt die analog durchgeführte Reaktion mit  $\text{HN}(\text{GeMe}_3)_2$  bei Temperaturen unter 20°C das isolierbare Addukt  $\text{Me}_3\text{Al}\cdot\text{NH}(\text{GeMe}_3)_2$  (Fp. 50–51°C), welches sich bei höheren Temperaturen unter Abspaltung von  $\text{GeMe}_4$  zum unsymmetrisch N-substituierten Amid  $[\text{Me}_2\text{AlN}(\text{H})\text{GeMe}_3]_{2,3}$  stabilisiert (Fp. 96–98°C) [10]. Die homologe Trimethylsilylverbindung ist schon vor längerer Zeit aus  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  und anschließende Methylierung (LiMe) der Primärstufe  $\text{Cl}_2\text{AlN}(\text{H})\text{SiMe}_3$  synthetisiert worden [11].

Die Dimethylmetall-bis(trimethylgermyl)amide von Al, Ga und In lassen sich jedoch nach der "Salzmethode" herstellen. Wir benutzten als Reaktionspartner für  $\text{LiN}(\text{GeMe}_3)_2$  sowohl – wie üblich – die Monochloride  $\text{Me}_2\text{MCl}$  ( $\text{M} = \text{Al, Ga}$ ) wie auch die entsprechenden Cyanide  $\text{Me}_2\text{MCN}$  ( $\text{M} = \text{Ga, In}$ ), was sich besonders beim Indiumderivat aufgrund der höheren Löslichkeit des Cyanids in inerten Lösungsmitteln günstig auf den Reaktionsverlauf und die Produktausbeute auswirkte.

Man erhält farblose, gut kristallisierende Feststoffe, die bei 184–185°C (Al), 127–128°C (Ga) bzw. 189–189.5°C (In) schmelzen, in inerten Lösungsmitteln einigermäßen gut löslich, und nach Aussage kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zweifach assoziiert sind. Das Massenspektrum der In-Verbindung weist auch im Gaszustand Dimere aus. Die thermische Stabilität erlaubt beim Gallium- und Indiumderivat eine sublimative Abtrennung aus dem jeweiligen Reaktionsrückstand (100 bis 155°C und  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  hPa), doch ist als Reinigungsoperation die Extraktion und Umkristallisation mit Toluol als Lösungsmittel vorzuziehen. Die Al-Verbindung zersetzt sich im Vakuum bei Temperaturen oberhalb von ca. 130°C in unbekannter Weise (vermutlich gehören  $\text{AlMe}_3$  und  $\text{Al}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2]_3$  zu den Pyrolyseprodukten [10]).

Die hohen Schmelzpunkte, die Beständigkeit und der Assoziationsgrad dieser problemlos zugänglichen Trimethylgermylamide widerlegen die Annahme, daß die Instabilität der homologen Galliumverbindung  $\text{Me}_2\text{GaN}(\text{SiMe}_3)_2$  bzw. die extreme Tendenz zur Bildung Monomere beim entsprechenden  $\text{Me}_2\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2$  durch den Raumbedarf der sperrigen Stickstoffliganden zu begründen ist. Vielmehr ist die häufig zitierte, zusätzliche (p-d) $\pi$ -Rückbindung zwischen Si und N und die damit verbundene Erniedrigung der Basizität des Stickstoffs für die Unterschiede zwischen den Dimethylmetall-bis(trimethylsilyl)- und -(trimethylgermyl)amiden von ausschlaggebender Bedeutung.

## 3. Spektroskopische Charakterisierungen

Die Protonenresonanzspektren in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigen stets nur zwei Singulett signale im Verhältnis 1:3; bemerkenswerte, strukturelevante Fakten sind diesen Spektren nicht zu entnehmen. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, liefern aber die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Messungen Hinweise auf die Bindungsart der  $\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$ -Einheiten: für brückenbildende Spezies in Dimeren werden chemische Verschiebungen von etwa 8.5–9.5 ppm beobachtet, während die terminalen Einheiten Monomere um  $6 \pm 0.5$  ppm (bei höherem Feld) in Resonanz treten und sich damit um weniger als 0.5 ppm von den in

TABELLE 1. Werte der chemischen Verschiebungen  $\delta$  (in ppm) der  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  bzw.  $^{119}\text{Sn}$  NMR-Spektren verschiedener Bis(trimethylsilyl)- sowie vergleichbarer Bis(trimethylgermyl)amide in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei ca.  $30^\circ\text{C}$ 

Verbindung	$\delta (^1\text{H})/\delta (^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$		andere Werte	Literatur
	MCH <sub>3</sub>	Si, GeCH <sub>3</sub>		
[LiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	-	0.20/-	-	12
[LiN(GeMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	-	0.34/6.48	-	4,10
Me <sub>3</sub> Al · N(H)(GeMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.39/ - 3.38	0.26/4.02	-	10
[Me <sub>2</sub> AlN(H)GeMe <sub>3</sub> ] <sub>2,3</sub>	-0.49b/ - 6.4vb	0.21/2.23;2.30	-	10
[Me <sub>2</sub> AlN(GeMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	-0.29/0.68	0.51/9.51	-	-
Me <sub>2</sub> GaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · OEt <sub>2</sub>	-0.16/0.06	0.05/5.01	$\delta(^1\text{H}): 0.66 \text{ t}; 3.11 \text{ q}$	5a
[Me <sub>2</sub> GaN(GeMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	0.04/?	0.47/9.23	-	-
Me <sub>2</sub> InN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.00/2.96	0.17/5.26	$\delta(^{29}\text{Si}): -2.05$	3,4a
[Me <sub>2</sub> InN(GeMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	0.11/2.14	0.43/8.59	-	-
Me <sub>3</sub> SnN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.23/ - 0.65	0.11/5.77	$\delta(^{119}\text{Sn}): 55.3$	13
Me <sub>3</sub> SnN(GeMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.21/ - 1.37	0.30/6.06	$\delta(^{119}\text{Sn}): 62.2$	5a
Me <sub>2</sub> Sn[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	0.47/5.99	0.15/6.11	$\delta(^{119}\text{Sn}): 30.1$	5a
Me <sub>2</sub> Sn[N(GeMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	0.40/4.80	0.40/6.28	$\delta(^{119}\text{Sn}): 54.4$	10
Zn[N(GeMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	-	0.12/5.54	-	10

Lösung fast ausnahmslos monomeren Bis(trimethylsilyl)amiden unterscheiden.

Die IR- und Ramanspektren von festen (auch einkristallinen) und gelösten ( $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ ) Proben der drei Dimethylmetallamidoderivate werden von den weitgehend lagekonstanten Eigenschwingungen der N(GeMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppierungen dominiert, was die große Ähnlichkeit dieser Spektren zwanglos erklärt. Da sich die (Raman-)Aufnahmen der beiden Aggregatzustände einer Spezies nicht nennenswert unterscheiden, kann von identischen Molekülstrukturen ausgegangen werden. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich z.B. die Ramanspektren von festem und gelöstem Me<sub>2</sub>InN(Si-

Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub> signifikant, was auf die verschiedene Assoziation der Moleküle (fest: dimer, gelöst: monomer) zurückzuführen ist [4].

Für direkte Vergleiche konnten nur sehr wenige Literaturangaben herangezogen werden: schwingungsspektroskopisch genauer untersucht ist das monomere Hexamethyldigermazan [14] und dessen trimeres Lithiumsalz [LiN(GeMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> [15]. Auffallend gering sind hier die Unterschiede der Eigenschwingungen endständiger und brückenbildender N(GeMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Einheiten, die sich im Grunde nur in minimalen Frequenzverschiebungen der NGe<sub>2</sub>- sowie GeC<sub>3</sub>-Valenzbewegungen äußern. Da sich aber beim Übergang von

TABELLE 2a. Eigenschwingungen brückenbildender N(GeMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen

IR fest	Raman fest (Lösung)	Zuordnung
1410 ± 2m, b <sup>a</sup>	1412 ± 1w, b (vw, dp)	$\delta_{as}(\text{CH}_3) + \delta_{as}(\text{CH}_3\text{M})$
1252 ± 2ms, sh	1255 ± 1mw (w, p)	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1242 ± 2s	1242 ± 2w (w, dp)	
-	1233 ± 1w (sh, dp)	
825 ± 4vs, b	Ga: 837vw (vw, sh, dp)	$\rho_{as}, \rho_s(\text{CH}_3)$ +
785 ± 3m bis sh	-	
764 ± 4ms bis s	Ga: 753vw (-)	$\nu_{as}(\text{NGe}_2)$
Al: 618sh	618ms (m, p)	$\nu_s(\text{NGe}_2)$ gekoppelt mit $\nu_s(\text{M}_2\text{N}_2)$
Ga: 612sh	609m (sh, p)	
In: (599b)	605ms (mw, p)	
601 ± 2vs, b	597 ± 2m (sh, dp)	$\nu_{as}(\text{GeC}_3)$
572 ± 2mw	576 ± 3vs (vs, p)	$\nu_s(\text{GeC}_3)$
-	215 ± 5m bis sh (w, b, p)	$\delta(\text{CGeN})$
(186, 179, 165)	172 ± 2ms (m, p)	$\delta_s(\text{GeC}_3), \rho(\text{GeC}_3)$ (+ $\delta(\text{MC}_2)$ )
-	157 ± 4m (mw, dp)	
-	111, 106, 93mw (-)	$\delta(\text{NGe}_2)$

<sup>a</sup> Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ , es bedeuten: vs = sehr stark, m = mittel, mw = mittel bis schwach, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, b = breit, p = polarisiert und dp = depolarisiert. Eingeklammerte Werte gehören mehreren Schwingungen an, sie sind an anderer Stelle nochmals erwähnt (siehe auch Tab. 2b).

TABELLE 2b. Wichtige Gerüstschwingungen der Amide  $[\text{Me}_2\text{MN}(\text{GeMe}_3)_2]_2$ 

M = Al		M = Ga		M = In		Zuordnung
IR fest	RE fest (Lösung)	IR fest	RE fest (Lösung)	IR fest	RE fest (Lösung)	
1193ms	1189mw (w,p)	1200ms	1199m,sh (w,p)	1159m	1159ms (ms,p)	} $\delta_s(\text{CH}_3\text{M})$
		1196sh	1186mw (w,dp)	1151w,sh	1149sh (sh,dp)	
683vs,b	684w	720vs	–	687vs,b	690w,b (vw,dp)	} $\rho(\text{CH}_3\text{M})$ $+ \nu_{as}(\text{AlC}_2)$
–	652vw	681m	689w	–	–	
591sh	594s (mw,p)	–	–	–	–	$\nu_s(\text{AlC}_2)$
–	–	572m	(576)	–	–	$\nu_{as}(\text{GaC}_2) + \nu_s(\text{GeC}_3)$
(573)	(573)	542w	543sh(sh,dp)	(484)	(478)	$\nu_{as}(\text{M}_2\text{N}_2) + \nu_s(\text{GeC}_3)$
–	–	531mw	537ms (m,p)	–	–	$\nu_s(\text{GaC}_2)$
522m	521vw (–)	497ms	–	460vs,b	–	$\nu_{as}(\text{M}_2\text{N}_2)$
–	–	–	–	484ms	483ms (m,sh,dp)	$\nu_{as}(\text{InC}_2)$
–	–	–	–	–	478vvs (vs,p)	$\nu_s(\text{InC}_2) + \nu_{as}(\text{In}_2\text{N}_2)$
328vw	326mw (mw,p)	–	–	–	–	$\nu_s(\text{Al}_2\text{N}_2)$
270mw,b	284w (vw,p)	257w,b	253w,sh	–	237sh	} $\delta(\text{CMN})$ $+ \delta(\text{AlC}_2)$
–	256mw (w,p)	–	–	–	–	
–	–	–	229ms (ms,p)	–	217m,b (mw,p)	$\nu_s(\text{M}_2\text{N}_2)$
–	206ms (mw,dp)	–	–	–	(175mw)	
186ms	(174ms) (m,p)	179m,b	(172ms)	165m,b	(161ms) (m,dp)	} $\delta(\text{MC}_2) + \delta(\text{GeC}_3)$
–	(153m) (w,dp)	151w,sh	140w	130w,b	145ms	

terminalen zu verbrückten  $\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$ -Gruppen die Ge–N-Bindungsstärke und/oder der Ge–N–Ge-Valenzwinkel verändern müssen, ist die Lagekonstanz der zugehörigen Schwingungen auf ausgeprägte Kopplungen mit anderen Moden zurückzuführen. Dies gilt in besonderem Maße für unsere Dimethylmetallamide, bei denen Wechselwirkungen der  $\text{NGe}_2$ -Vibrationen (vor allem der  $\nu_s(\text{NGe}_2)$ ) mit denen der viergliedrigen  $\text{M}_2\text{N}_2$ -Gerüste zu Abweichungen von der "Norm" führen werden. So treten die symmetrischen  $\text{NGe}_2$ -Streckbewegungen bei den drei Amidoverbindungen mit etwa  $610 \text{ cm}^{-1}$  um 50 Wellenzahlen höher auf, als im Spektrum von  $\text{Li}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2]$ , während die  $\text{M}_2\text{N}_2$ -Ringpulsation gegenüber den zugehörigen, asymmetrischen Moden eine Frequenzerniedrigung um mehr als  $150 \text{ cm}^{-1}$  erfährt.

Trotz dieser Problematik kann die obengenannte Frequenzliste (Tabelle 2a) der Eigenschwingungen brückenbildender  $\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$ -Einheiten bei Dimethylmetall-bis(trimethylgermyl)amiden fast allgemein als Hilfsmittel für die Identifizierung dieses Molekülbau- steins genutzt werden.

Deutlichere Unterschiede sind in den Spektren – wie erwartet – unterhalb  $700 \text{ cm}^{-1}$ , dem Bereich der  $\text{MC}_2$ - und  $\text{M}_2\text{N}_2$ -Valenzschwingungen zu beobachten. Neben den charakteristischen, schon häufig besprochenen Metall–Kohlenstoff-Vibrationen weisen die  $\text{M}_2\text{N}_2$ -Ringschwingungen den signifikantesten Frequenzgang auf (z.B. 522 (Al), 497 (Ga) und 462 (In)  $\text{cm}^{-1}$  im IR bzw. 322 (Al), 229 (Ga) sowie 214 (In)

$\text{cm}^{-1}$  im Raman). Zwar signalisiert das Alternativverhalten der genannten Schwingungen ein planares, zentrosymmetrisches Strukturprinzip, doch läßt sich diese Annahme nicht durch zusätzliche IR/Raman-Alternanzen untermauern, da Überlagerungen und zufällige Entartungen mit vereinzelt Vibrationen der  $\text{MC}_2$ - sowie  $\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$ -Reste die zweifelsfreie Lokalisierung weiterer, aussagekräftiger Banden verhindert.

Bemerkenswert ist im Fall der Indiumverbindung die außergewöhnlich geringe Frequenzdifferenz zwischen der asymmetrischen und symmetrischen  $\text{InC}_2$ -Streckbewegung (s. Tabelle 2b), woraus wir einen ungewöhnlich kleinen C–In–C-Valenzwinkel ableiten, der mit  $110 \pm 1^\circ$  dem Winkel der homologen Trimethylsilylverbindung  $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  entspricht [3].

Die wichtigsten, zusätzlich zu den Eigenschwingungen der  $\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$ -Gruppen auftretenden Absorptionsbanden und Ramanlinien sind nebst den Zuordnungsvorschlägen in Tabelle 2b enthalten.

Im Massenspektrum von  $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{GeMe}_3)_2]_2$  machen sich alle Germanium-haltigen Fragmente durch zahlreiche, auf die 5 natürlichen Isotope dieses Elements ( $^{70}\text{Ge}$ : 20.5%,  $^{72}\text{Ge}$ : 27.4%;  $^{73}\text{Ge}$ : 7.8%;  $^{74}\text{Ge}$ : 36.5% und  $^{76}\text{Ge}$ : 7.8% [16]) zurückzuführenden Peaks bemerkbar. Zur rechnerischen Korrektur der relativen Intensitäten benutzten wir daher nicht den Basispeak (bei  $m/e = 115$  für das Indiumisotop dieser Masse) sondern das aus insgesamt 11 Peaks bestehende Hauptsignal des 70 eV-Spektrums (415 K Quellen- und 360 K Proben-temperatur), das dem um eine Methyl-

gruppe verarmten Ion des Monomeren angehört:

<i>m/e</i>	<i>I</i> (% gef.)	<i>I</i> (% ber.)
374	4.3	4.17
376	10.9	10.86
377	3.9	3.85
378	21.4	21.10
379	5.9	5.65
380	22.3	22.15
381	7.1	6.81
382	15.7	16.26
383	2.3	2.32
384	5.3	5.19
386	0.8	0.55
$\Sigma$ 100%		

Das Fragmention höchster Masse ist dem um eine Methylgruppe ärmeren Dimeren zuzuordnen. Die relative Gesamtintensität des zugehörigen Linienpuls aus 15 Peaks liegt bei *ca.* 3%, was im Vergleich zum Trimethylsilylhomologen auf eine erheblich höhere Stabilität des Assoziats hinweist.

In nachfolgender Zusammenstellung der wichtigsten, massenspektrometrischen Ergebnisse ist bei Gehaltigen Fragmenten stets nur dessen niedrigst mögliche Massenzahl (berechnet mit  $^{113}\text{In}$ ,  $^{70}\text{Ge}$  und  $^{12}\text{C}$ ), aber die Gesamtintensität aller Peaks der zugehörigen Isotopenkombinationen angegeben. Die Anzahl der berücksichtigten Peaks, das Hauptsignal

eines Pulks und dessen Intensität sind in Klammern zusätzlich erwähnt.

Ion (Anzahl)	<i>m/e</i> (max)	rel. Int. $\Sigma$ ( $I_{\text{max}}$ ) in %
$[\text{GeMe}_2]^+$ (4)	100 (104)	5.7 (1.1)
$[\text{In}]^+$	113 115	2.0 43.3
$[\text{N}(\text{GeMe}_2)_2]^+$ (9)	214 (220)	22.6 (4.8)
$[\text{Ge}_2\text{Me}_6]^+$ od. $[\text{HN}(\text{GeMe}_2)_2\text{Me}]^+$ (10)	230 (236)	57.3 (13.1)
$[\text{HN}(\text{GeMe}_3)_2]^+$ (5)	245 (251)	10.9 (1.8)
$[\text{M}-3\text{Me}]^+$ (12)	342 (350)	45.9 (10.4)
$[\text{M}-\text{Me}]^+$ (11)	372 (380)	100.0 (22.3)
$[\text{M}]^+$ (3)	387 (395)	3.1 (1.1)
$[\text{N}_2\text{Ge}_4\text{Me}_9]^+$ (6)	433 (455)	7.0 (1.6)
$[\text{M}_2-\text{In}-4\text{Me}]^+$ (11)	601 (613)	5.3 (1.2)
$[\text{M}_2-\text{Me}]^+$ (15)	759 (773)	2.9 (0.4)

M = Monomer,  $\text{M}_2$  = Dimer

TABELLE 3. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung <sup>a</sup>

Formel, -masse	$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Ge}_4\text{In}_2$ , 788.57 g mol <sup>-1</sup>
Kristallabmessungen	0.3 × 0.3 × 0.2 mm
Raumgruppe [17]	monoklin $C2/c$ ( $C_{2h}^6$ ), No. 15
Gitterkonstanten	<i>a</i> 1553.1(2) pm $\beta$ 110.85(1)° <i>b</i> 1163.0(2) pm <i>c</i> 1707.9(2) pm
Volumen	2882.9(6) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
<i>d</i> <sub>ber.</sub>	1.817 g cm <sup>-3</sup>
$\mu$ (Mo K $\alpha$ )	5.62 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	1536
Meßbereich, -temperatur	3° < 2 $\theta$ < 62°, <i>ca.</i> -100°C
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Scangeschwindigkeit	variabel, zwischen 2° und 29°/min
Gemessene Reflexe	9895 (Friedel's Paare)
Unabhängige Reflexe	4598
Meßwerte mit <i>F</i> > 4 $\sigma$ ( <i>F</i> )	3669
Verfeinerung	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix; 110 Parameter
Absorptionskorrektur	halb-empirisch ( $\Psi$ -scan)
$R = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	0.033
$R_w = \Sigma w( F_o  -  F_c )^2 / \Sigma w F_o ^2$ ( $w = 1/\sigma^2(F)$ )	0.032
GOF	1.36

<sup>a</sup> In dieser und den folgenden Tabellen wird die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern angegeben.

#### 4. Kristallstrukturanalyse von $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{GeMe}_3)_2]_2$

Geeignete Einkristalle konnten durch langsames Auskristallisieren aus Toluol bei *ca.* 5–10°C gewonnen werden. Die wichtigsten Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

$[\text{Me}_2\text{InN}(\text{GeMe}_3)_2]_2$  ist mit der homologen Trimethylsilylverbindung  $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  [3] isostrukturell, was auf Grund der z. Tl. beträchtlichen Unterschiede der einfachen physikalischen Eigenschaften etwas erstaunlich ist. Andererseits stimmen wichtige Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) des Gerüsts besser mit entsprechenden Parametern einfacherer Diorganoindiumamidverbindungen überein, als mit den Werten des Trimethylsilylhomologen (s. Angaben in Tabelle 4).

Der auffälligste Unterschied besteht für die zwei letztgenannten Produkte bei den In–N-Bindungslängen. Die Verkürzung um *ca.* 4.5 pm beim Germyl-derivat spiegelt dessen höhere Beständigkeit bzw. die eingangs zitierte Besonderheit der Si–N-Bindung und

die damit verbundene Abnahme der Lewis-Basizität des Stickstoffs wider. Verringert man zusätzlich die Lewis-Acidität des Zentralatoms (geringfügig), z.B. durch Vergrößerung seiner Substituenten, so werden nur mehr Monomere gebildet ( $\text{Et}_2\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2$  [5] oder  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2$  [6]) oder die Assoziation zu Dimeren erfolgt nicht mehr über das Stickstoffatom sondern über einen anderen, stärker Lewis-basischen In-Liganden (z.B.  $[(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6)\text{In}(\mu\text{-Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  [21]).

Während offensichtlich die Ausbildung von dimeren Dimethylindiumamiden nicht durch die Größe der N-Substituenten beeinträchtigt wird, ist deren Einfluß auf den C–In–C-Winkel unverkennbar. Dabei scheint die extreme Grenze von ca.  $109^\circ$  nicht unterschritten werden zu können, während der Maximalwert von etwa  $131^\circ$  nicht ungewöhnlich ist und in dieser Größenordnung bei vielen anderen, ebenfalls weitgehend kovalenten und assoziierten Dimethylindiumverbindungen wiederzufinden ist (s. dazu [2]).

Erwähnenswert sind noch die Ge–N (bzw. Si–N) Abstände. Beide sind gegenüber den "Standardwerten" von ca. 183 (bzw. 171) pm [22] um 6 bis 7 pm auf 190 (bzw. 177) pm aufgeweitet; auch gegenüber den Lithiumamiden  $[\text{LiN}(\text{EMe}_3)_2]_3$  (E = Ge, Si) ist noch eine Verlängerung von 4 bis 5 pm festzustellen [15,23]. Vergleichbare Strukturparameter terminaler  $\text{N}(\text{EMe}_3)_2$ -Reste sind nur bei Si beschrieben; sie zeigen aber keine signifikanten Unterschiede: beispielsweise sind die Si–N-Bindungen in  $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  gegenüber  $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  [24] nur um ca. 2 pm ver-

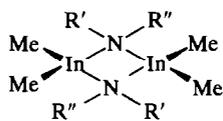
längert, gegenüber  $\text{MeCl}_2\text{Sb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  [25] dagegen um knapp 1 pm verkürzt, wobei diese willkürlich zum Vergleich herausgegriffenen Beispiele allerdings in keiner Weise die große Zahl der röntgenographisch charakterisierten Bis(trimethylsilyl)amide repräsentieren.

Etwas deutlichere Effekte sind für die E–N–E-Valenzwinkel zu beobachten: während die Ge–N–Ge-Winkel der Amidoverbindungen von Li und In mit  $107^\circ$  und  $109^\circ$  (Mittelwerte) nur wenig differieren, unterscheiden sich die entsprechenden Winkel der Si-Homologen um ca.  $8^\circ$ . Bezieht man die Trimethylsilyl-amide des Natriums [26] und Kaliums [27] in diese Betrachtungen ein, wächst die Differenz sogar auf mehr als  $20^\circ$  an, was sich mit der sukzessive von 177 (In) über 173 (Li), 169 (Na) nach 167 (K) pm verringernden Si–N-Bindungslänge korrelieren läßt, und der stufenweisen Abnahme des kovalenten Anteils der jeweiligen M–N-Bindung parallel verläuft. Ob sich vergleichbare Effekte bei den sperrigeren  $\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$ -Resten in höherem Maß auf die Ge–N-Abstände und nur stark eingeschränkt auf die Ge–N–Ge-Valenzwinkel auswirken, kann aus Mangel an Vergleichsdaten derzeit noch nicht entschieden werden.

Tabelle 5 enthält die Atomkoordinaten für  $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{GeMe}_3)_2]_2$ , in Tabelle 6 sind die Bindungsabstände und -winkel dieses und zum Vergleich auch diejenigen des isostrukturellen Dimethylindium-bis(trimethylsilyl)amids zusammengestellt [28].

In [3] nicht angegebene Werte für Bindungsabstände und -winkel wurden aus den dort zitierten

TABELLE 4

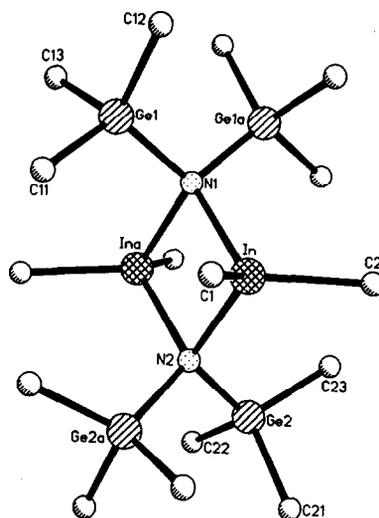


R'R''N =	Raumgruppe	Z	Abstände		Valenzwinkel			Literatur
			In–C	In–N	N–In–N	In–N–In	C–In–C	
$\text{Me}_2\text{N}$	$P2_1/c$	2	217	222	85.7	94.3	131.3	18
$\text{Et}_2\text{N}$	$P\bar{1}$	1	214.7 217.1	223.5 223.5	86.0	94.0	125.9	3
$(^i\text{Pr})_2\text{N}$	$P\bar{1}$	2	215.9 219.5	224.2 228.4	87.8	90.4	118.1 119.9	3
$\text{Me}(\text{Ph})\text{N}$	$P\bar{1}$	1	215.6 214.9	228.2 228.2	85.1	94.9	122.4	19
$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$	$P\bar{1}$	2	216.2	223.0 223.5	84.7	95.3	128.9	20
	Mittelwerte:		216.4	224.6	85.9	93.8	–	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$	$C2/c$	4	216.1 216.3	230.4 230.5	89.7	90.3	109.1	3
$(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{N}$	$C2/c$	4	217.1 215.8	225.9 226.2	88.1	92.0	109.8	–

TABELLE 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  ( $\text{pm}^2$ ) der Nicht-Wasserstoffatome

Atom	x	y	z	$U_{eq}^a$
In	944(1)	7258(1)	2294(1)	205(1)
Ge1	482(1)	9558(1)	3466(1)	240(1)
Ge2	-665(1)	4940(1)	1580(1)	251(1)
N1	0	8607(4)	2500	214(12)
N2	0	5905(3)	2500	214(12)
C1	2325(2)	7348(4)	3226(3)	335(13)
C2	1017(3)	7169(4)	1057(3)	376(15)
C11	1272(2)	8752(4)	4457(2)	328(13)
C12	1243(3)	10812(4)	3317(3)	450(16)
C13	-526(3)	10201(4)	3748(3)	430(16)
C21	74(3)	3654(4)	1443(3)	396(15)
C22	-1772(3)	4342(4)	1750(3)	431(16)
C23	-1080(3)	5693(4)	496(2)	361(14)

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

Abb. 1. Molekülstruktur von  $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{GeMe}_3)_2]_2$ .

Gitterparametern und Atomkoordinaten berechnet und unserer Nomenklatur angepaßt [29].

Die Bezeichnung der Atome ist Abb. 1 zu entnehmen, Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

TABELLE 6. Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) für  $[\text{Me}_2\text{In}(\text{N}(\text{E}(\text{Me}_3)_2)_2]_2$  mit  $\text{E} = \text{Ge}$  und  $\text{Si}^a$ 

	E = Ge	E = Si		E = Ge	E = Si
In-N1	225.9(3)	230.4(5)	In-N2	226.2(3)	230.5(5)
In-C1	217.1(3)	216.3(6)	In-C2	215.8(5)	216.1(6)
E1-C11	194.2(4)	186.7(4)	E1-N1	190.4(3)	177.6(2)
E1-C13	194.3(5)	186.5(5)	E1-C12	195.0(5)	187.5(5)
E2-C21	195.0(5)	186.8(3)	E2-N2	190.7(2)	177.9(3)
E2-C23	194.0(4)	187.7(6)	E2-C22	197.0(5)	185.2(5)
N1-E1a	190.4(3)	177.6(2)	N1-Ina	225.9(3)	231.0(3)
N2-E2a	190.7(2)	177.9(3)	N2-Ina	226.2(3)	229.8(3)
In...Ina	325.0(1)	327.0(1)			
N1-In-N2	88.1(1)	89.7(1)	N1-In-C1	112.2(1)	110.9(1)
N2-In-C1	116.4(1)	117.7(1)	N1-In-C2	116.6(1)	117.5(1)
N2-In-C2	112.4(1)	111.1(1)	C1-In-C2	109.8(2)	109.1(1)
N1-In-Ina	44.0(1)	45.0(1)	N2-In-Ina	44.1(1)	44.7(1)
C1-In-Ina	124.9(1)	125.3(2)	C2-In-Ina	125.3(1)	125.9(1)
N1-E1-C11	114.0(2)	115.8(2)	N1-E1-C12	113.0(2)	112.9(2)
C11-E1-C12	104.5(2)	103.9(2)	N1-E1-C13	109.6(1)	110.5(2)
C11-E1-C13	106.5(2)	104.5(2)	C12-E1-C13	108.9(2)	108.8(2)
N2-E2-C21	112.4(1)	114.8(2)	N2-E2-C22	109.4(1)	110.8(1)
C21-E2-C22	109.2(2)	105.4(2)	N2-E2-C23	114.8(2)	113.6(2)
C21-E2-C23	104.0(2)	103.5(2)	C22-E2-C23	106.8(2)	108.1(2)
In-N1-E1	117.5(1)	118.2(1)	In-N1-Ina	92.0(2)	90.3(1)
E1-N1-Ina	110.2(1)	108.9(1)	In-N1-E1a	110.2(1)	108.9(1)
E1-N1-E1a	109.0(2)	111.4(2)	Ina-N1-E1a	117.5(1)	118.2(1)
In-N2-E2	118.2(1)	117.5(1)	In-N2-Ina	91.9(1)	90.6(1)
E2-N2-Ina	110.2(1)	109.4(1)	In-N2-E2a	110.2(1)	109.4(1)
E2-N2-E2a	108.0(2)	111.4(2)	Ina-N2-E2a	118.2(1)	117.5(1)

<sup>a</sup> Atome a in  $(-x, y, 1/2-z)$ .

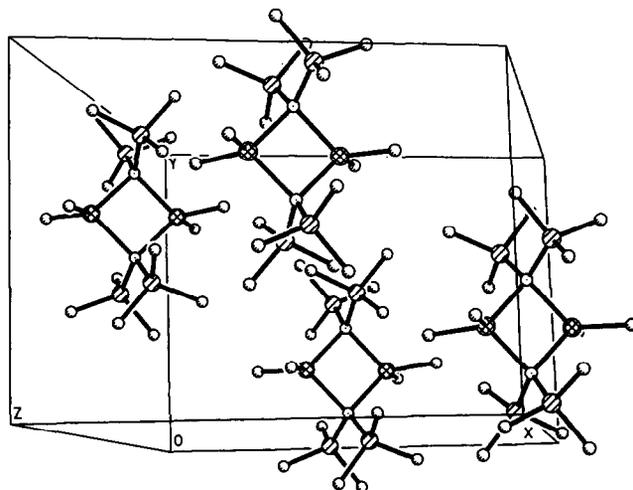


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

## 5. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem, sauerstofffreiem Argon ausgeführt, ebenso sind die verwendeten Lösungsmittel von letzten Wasser- und Sauerstoffresten befreit worden. Für die Kernresonanzspektren standen die Geräte der Firma Bruker, AM200 und AC250, zur Verfügung; die IR-Messungen sind mit den Spektrometern PE 684 und 283 der Firma Perkin-Elmer sowie einem Bruker IFS 66/CS mit Bereichserweiterung W201/6-II zwischen CsBr bzw. Lupolenfenstern; die Ramanspektren mit dem Dilor XY-Multikanal-system (514.5 nm Anregung bei ca. 15–20 mW Leistung) angefertigt worden. Für das Massenspektrum gelangte ein Varian MAT 711 zum Einsatz. Die schon

häufig zitierte Methode der Probenpräparation bewährte sich auch bei diesen Untersuchungen.

Die Ausgangsverbindungen sind entweder handelsüblich ( $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ ) oder nach bekannten und erprobten, einfachen Vorschriften zu erhalten ( $\text{Me}_2\text{MCl}$  [30],  $\text{Me}_2\text{MCN}$  [31],  $\text{LiN}(\text{GeMe}_3)_2$  [15]). Auch das Verfahren zur Darstellung der Dimethylmetall-bis(trimethylgermyl)amide ist im Prinzip geläufig: Für die Aluminium- (bzw. Gallium-) Verbindung werden 0.8 g (8.7 mmol)  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  mit 2.23 g (8.7 mmol)  $\text{LiN}(\text{GeMe}_3)_2$  (bzw. 1.35 g (10 mmol)  $\text{Me}_2\text{GaCl}$  mit 2.56 g (10 mmol)  $\text{LiN}(\text{GeMe}_3)_2$ ) in 40 ml Toluol (Pentan) umgesetzt. Nach 6–8 h Rühren bei Raumtemperatur trennt man von festen Anteilen ab, wäscht mit kleinen Portionen des jeweiligen Lösungsmittels nach, engt das Filtrat auf etwa 1/4 ein und bringt das Produkt bei ca.  $-10^\circ\text{C}$  zur Kristallisation. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge ist eine Gesamtausbeute von 60% (45%) erreicht worden. Zur weiteren Reinigung wird aus Toluol umkristallisiert.

Das Gallium- (und Indium-) Derivat ist auch aus  $\text{Me}_2\text{GaCN}$  ( $\text{Me}_2\text{InCN}$ ) zugänglich: die Lösung von 1.07 g (8.5 mmol)  $\text{Me}_2\text{GaCN}$  in Pentan wird mit der Suspension von 2.18 g (8.5 mmol)  $\text{LiN}(\text{GeMe}_3)_2$  im selben Lösungsmittel (1.33 g (7.8 mmol)  $\text{Me}_2\text{InCN}$  und 2.0 g (7.8 mmol)  $\text{LiN}(\text{GeMe}_3)_2$ ) gemischt, 8 h bei Raumtemperatur gerührt und wie oben aufgearbeitet. Wird bei dieser Operation Ether als Lösungsmittel benutzt, resultiert nach Ende der Reaktion eine schwach gelb gefärbte, klare Lösung. Nach Abziehen aller leicht flüchtigen Anteile verbleibt eine zähviskose, gummiartige, braune Masse, aus der bei ca.  $100^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  hPa (ca.  $155^\circ\text{C}/10^{-3}$  hPa) das Produkt heraussublimiert und anschließend aus Toluol umkristallisiert wird. Ausbeute 57% (65%) bezogen auf  $\text{Me}_2\text{MCN}$ .

Analysen, ber. (gef.) für:

$[\text{Me}_2\text{AlN}(\text{GeMe}_3)_2]_2$ : H, 8.02(7.89); C, 31.23(31.36); N, 4.51(4.57); Al, 8.71 (8.80)%.

$[\text{Me}_2\text{GaN}(\text{GeMe}_3)_2]_2$ : H, 6.98(6.93); C, 27.40(27.52); N, 3.92(4.01); Ga, 19.73(19.74)%.

$[\text{Me}_2\text{InN}(\text{GeMe}_3)_2]_2$ : H, 6.28(6.14); C, 24.11(24.37); N, 3.44(3.55); In, 28.93(29.12)%.

Die röntgenographischen Messungen erfolgten für  $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{GeMe}_3)_2]_2$  an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Die optimierten Winkelwerte  $2\theta$ ,  $\omega$  und  $\chi$  von 34 ausgesuchten Reflexen ( $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ ) und deren Verfeinerung lieferten die Gitterkonstanten (s. Tab. 3). Die Lösung der Struktur über "direkte Methoden" gelang mit dem Programmpaket SHELXTL-PLUS [32]. N1 und N2 besetzen die 4zählige (4e), die übrigen Atome die allgemein 8zählige Lage der Raumgruppe. Die Wasserstoffpositionen wurden rechnerisch ermittelt und bei den Strukturfak-

torenrechnungen berücksichtigt (riding model); alle Atomformfaktoren sind Standardquellen entnommen [17].

## Dank

Für die Unterstützung unserer Arbeiten sind wir dem Fonds der Chemischen Industrie zu besonderem Dank verpflichtet.

## Literatur

- G. E. Coates und R. A. Whitcombe, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3351; O. T. Beachley und G. E. Coates, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3241; O. T. Beachley, G. E. Coates und G. Kohnstam, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3248; H. Hess, A. Hinderer und S. Steinhauser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 377 (1970) 1.
- Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry: Organotin Compounds*, Part 1, Springer, Berlin, 1991.
- 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; K. A. Aitchison, Thesis, Queen Mary College, London, 1983.
- (a) J. Tödtmann, Diplomarbeit Universität Stuttgart, 1991; (b) M. Rannenber, J. Weidlein und A. Obermeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 459.
- (a) M. Rannenber, Dissertation Universität Stuttgart, 1991; (b) M. Porchia, F. Benetollo, N. Brianese, G. Rossetto, P. Zanella und G. Bombieri, *J. Organomet. Chem.*, 424 (1992) 1.
- R. Laichinger, Diplomarbeit Universität Stuttgart, 1991.
- D. C. Bradley, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse und B. Hussain, *Organometallics*, 7 (1988) 1112.
- D. Kottmair-Maieron, R. Lechler und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 593 (1991) 111, s. dort weitere Lit.
- H. Krause und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 563 (1988) 116.
- M. Trapp, Dissertation Universität Stuttgart, 1993.
- H. Schmidbaur und M. Schmidt, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 327.
- P. Haag, Diplomarbeit Universität Stuttgart, 1987.
- B. Wrackmeyer, K. Horchler und H. Zhou, *Spectrochim. Acta, Part A*, 46 (1990) 809.
- H. J. Götze, *Spectrochim. Acta, Part A*, 36 (1979) 657.
- M. Rannenber, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 376 (1989) C27.
- J. Emsley, *The Elements*, Clarendon, Oxford, 1989.
- International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. I bzw. IV, Kynoch Press, Birmingham, England 1974.
- K. Mertz, W. Schwarz, B. Eberwein, J. Weidlein, H. Hess und H.-D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 429 (1977) 99.
- O. T. Beachley jr, C. Bueno, M. R. Churchill, R. B. Hallock und R. G. Simmons, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2423.
- A. M. Arif, D. C. Bradley, H. Dawes, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse und B. Hussain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2159.
- B. Neumüller, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 753.
- A. Hammel, H. V. Volden, A. Haaland, J. Weidlein und R. Reischmann, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) 35.
- R. D. Rogers, J. L. Atwood und R. Grüning, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 229.
- G. M. Sheldrick und W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)*, (1989) 2279.
- W. Kolondra, W. Schwarz und J. Weidlein, *Z. Naturforsch., Teil B*, 40 (1985) 872.

- 26 R. Grüning und J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 101.
- 27 P. G. Willard, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 44 (1988) 270; A. M. Domingos und G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 30 (1974) 517.
- 28 Diese und weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56646, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 29 J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck und H. Flack, *X-Ray 76*, Computer Science Center, Maryland, University of Maryland 1976.
- 30 H. C. Clark und A. L. Pickard, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 427.
- 31 G. E. Coates und R. N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.*, (1963) 229; J. Müller, F. Schmock, A. Klopsch und K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 664.
- 32 Siemens Analytical X-Ray Instruments, SHELXTL-PLUS, Release 3.4, Januar 1989.