

Intramolekular stabilisierte Gallium- und Indiumorganyle: Synthese und Röntgenstrukturanalyse repräsentativer Bis- und Tris[3-(dialkylamino)propyl]gallium- und -indium-Derivate

Herbert Schumann, Thomas D. Seuß, Oliver Just, Roman Weimann, Holger Hemling
und Frank H. Görlitz

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 26. November 1993)

Abstract

The intramolecularly stabilized organogallium and organoindium compounds $\text{ClGa}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**1**), $\text{RIn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Cl, Br, I, CN, SCN, CF}_3\text{C}\equiv\text{C, MeC}\equiv\text{C, Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C, C}_6\text{F}_5\text{O, CF}_3\text{CO}_2, \text{CF}_3, {}^i\text{C}_3\text{F}_7$, (**2a–13a**)), $\text{RIn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Cl, I, CN, CF}_3\text{C}\equiv\text{C, MeC}\equiv\text{C, Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C, C}_6\text{F}_5\text{O, CF}_3\text{CO}_2$ (**2b, 4b, 5b, 7b–11b**)), $\text{ClGa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**14**), $\text{ClIn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**15**), and $\text{ClIn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5]_2$ (**16**) as well as the homoleptic compounds GaR_3 ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**17**), $\text{CH}_2\text{CHMeCH}_2\text{NMe}_2$ (**18**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**19**)) and $\text{In}(\text{C}\equiv\text{CCF}_3)_3(\text{THF})_2$ (**20**) have been synthesized from gallium trichloride or indium trichloride and the corresponding ω -aminoorganyl lithium compounds, by the reaction of **2a** and **2b** with the appropriate RLi , or from $\text{Cd}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ and RInBr_2 ($\text{R} = \text{CF}_3, {}^i\text{C}_3\text{F}_7$). The ${}^1\text{H}$ -, ${}^{13}\text{C}$ -NMR and mass spectra of the new compounds as well as the X-ray crystal structure analyses of **1, 4a, 14, 17, 19** and **20** are reported and discussed.

Zusammenfassung

Intramolekular stabilisierte Organogallium- und Organoindiumverbindungen $\text{ClGa}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**1**), $\text{RIn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Cl, Br, I, CN, SCN, CF}_3\text{C}\equiv\text{C, MeC}\equiv\text{C, Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C, C}_6\text{F}_5\text{O, CF}_3\text{CO}_2, \text{CF}_3, {}^i\text{C}_3\text{F}_7$, (**2a–13a**)), $\text{RIn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Cl, I, CN, CF}_3\text{C}\equiv\text{C, MeC}\equiv\text{C, Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C, C}_6\text{F}_5\text{O, CF}_3\text{CO}_2$ (**2b, 4b, 5b, 7b–11b**)), $\text{ClGa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**14**), $\text{ClIn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**15**), und $\text{ClIn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5]_2$ (**16**) und die homoleptischen Verbindungen GaR_3 ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**17**), $\text{CH}_2\text{CHMeCH}_2\text{NMe}_2$ (**18**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**19**)) und $\text{In}(\text{C}\equiv\text{CCF}_3)_3(\text{THF})_2$ (**20**) wurden aus Galliumtrichlorid bzw. Indiumtrichlorid und den entsprechenden ω -Aminoorganyl-Lithiumverbindungen, aus **2a** und **2b** durch Reaktion mit entsprechenden Lithiumorganyle, sowie aus $\text{Cd}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ und RInBr_2 ($\text{R} = \text{CF}_3, {}^i\text{C}_3\text{F}_7$) synthetisiert. Die ${}^1\text{H}$ -, ${}^{13}\text{C}$ -NMR- und Massenspektren der neuen Verbindungen, sowie die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **1, 4a, 14, 17, 19** und **20** werden diskutiert.

Key words: Cadmium; Gallium; Indium; Silicon

1. Einleitung

Innerhalb der Reihe der Trimethylverbindungen der Elemente der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist neben Bortrimethyl erstaunlicherweise auch Galliumtrimethyl monomer. Die Gegenwart von Aminen oder anderen Lewisbasen führt

aber rasch zur Vergrößerung der ungünstigen Koordinationszahl drei, wobei in der Regel Monoaddukte mit der Koordinationszahl vier am Gallium gebildet werden. Nur wenige trigonal-bipyramidal koordinierte Galliumorganyle, also Verbindungen, in denen Gallium die Koordinationszahl fünf besitzt, sind bisher röntgenographisch abgesichert. Dazu gehören neben den dimeren Verbindungen $[\text{H}_2\text{GaOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]_2$ [**1**], $[\text{Me}_2\text{GaOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]_2$ [**1**] und $[\text{Me}_2\text{GaNC}_9\text{H}_6\text{O}]_2$ [**2**] die von uns kürzlich beschriebenen intramolekular basenstabilisierten Derivate Me_2NCH_2 -

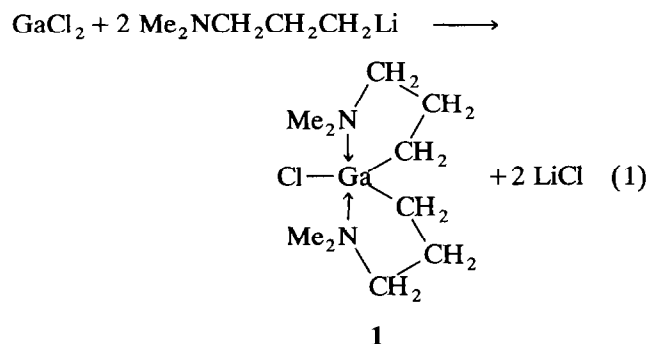
* Correspondence to: Prof. Dr. H. Schumann.
Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet.

$\text{CHMeCH}_2\text{Ga}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ und $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{GaOC}(\text{O})\text{H}]_n$ [3]. Unter diesen Verbindungen ist das monomere $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{Ga}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ flüchtig und infolge der doppelten Basenstabilisierung über die freien Elektronenpaare beider Stickstoffatome stabil gegenüber Wasser und Luftsauerstoff, was es als alternativen Precursor zur Herstellung von III/V-Halbleiterschichten interessant macht.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Synthese intramolekular basenstabilisierter MOCVD-Precursor [3–11] haben wir deshalb versucht, doppelt und dreifach basenstabilisierte Organogallium- und Organindiumverbindungen mit den Koordinationszahlen fünf bzw. sechs am Metallatom zu gewinnen und repräsentative Vertreter durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen zu charakterisieren.

2. Synthese und Eigenschaften

Galliumtrichlorid reagiert in Tetrahydrofuran mit der doppelten equivalenten Menge von zuvor aus (3-Dimethylamino)propylchlorid und Lithium gewonnenem (3-Dimethylamino)-propyllithium [12] unter Bildung von Bis[(3-dimethylamino)propyl]galliumchlorid (1):



Die an den bei -30°C aus Diethylether ausgefallenen farblosen Kristallen durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß beide Stickstoffatome zum Gallium koordinieren (Abb. 1) und diesem damit die bei Organogalliumverbindungen seltene Koordinationszahl fünf verleihen.

Indiumtrichlorid und Indiumtribromid reagieren mit (3-Dimethylamino)propyllithium und (3-Diethylamino)propyllithium [12] entsprechend zu Bis[(3-dimethylamino)propyl]indiumchlorid (2a) [9], Bis[(3-diethylamino)propyl]indiumchlorid (2b) und Bis[(3-dimethylamino)propyl]indiumbromid (3a) [9], während Bis[(3-dimethylamino)propyl]indiumiodid (4a) und Bis[(3-diethylamino)propyl]indiumiodid (4b) durch Umsetzung von 2a bzw. 2b mit Lithiumiodid in Tetrahydrofuran erhalten werden:

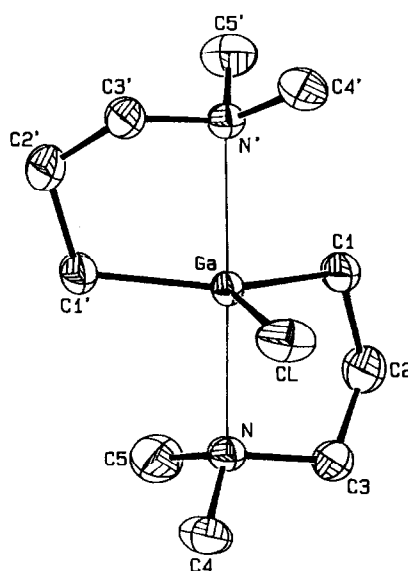
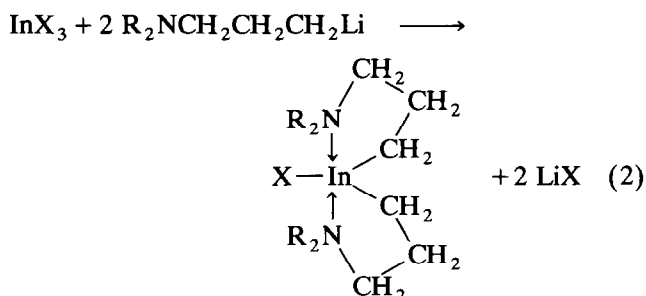


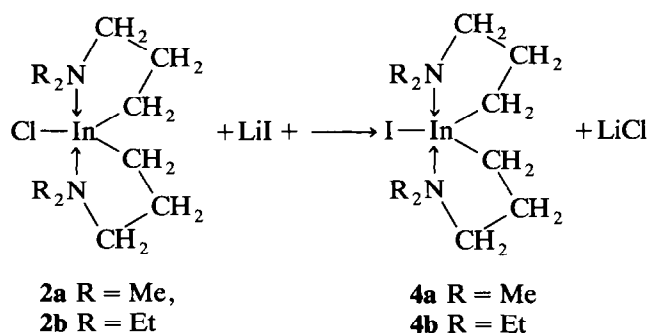
Abb. 1. ORTEP-Darstellung [13] von 1 mit dem angegebenen Nummerierungsschema.



2a R = Me, X = Cl

2b R = Et, X = Cl

3a R = Me, X = Br



2a R = Me,

2b R = Et

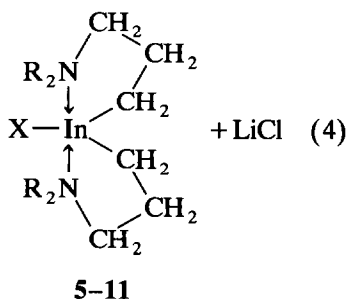
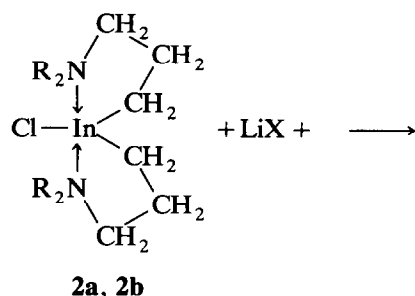
4a R = Me

4b R = Et

Die Kernresonanzspektren dieser Organindiumhalogenide und die Röntgenstrukturanalysen von 3a [9] und 4a (Abb. 2) zeigen, daß Indium in diesen Verbindungen erwartungsgemäß trigonal bipyramidal umgeben ist. Die Tendenz zur Ausbildung der Koordinationszahl fünf geht bei dem gegenüber Gallium größeren Indiumatom sogar so weit, daß bei der Um-

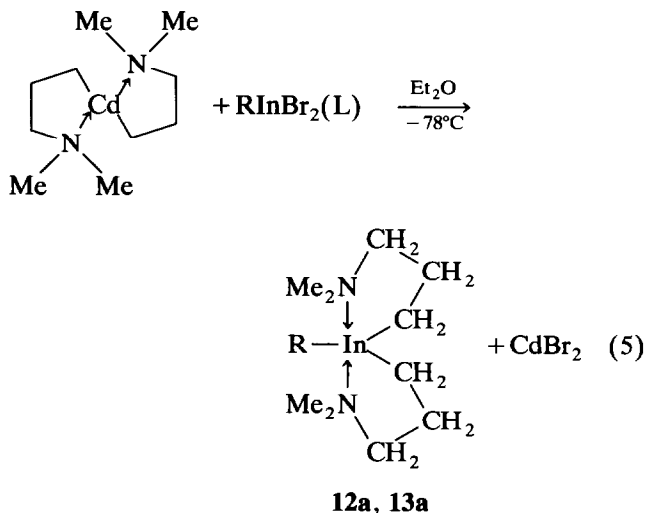
setzung equimolarer Mengen Indiumtrichlorid sowohl mit (3-Dimethylamino)propyllithium als auch mit (3-Diethylamino)propyllithium kein Monosubstitutionsprodukt $R_2N(CH_2)_3InCl_2$, sondern ausschließlich das Disubstitutionsprodukt $[R_2N(CH_2)_3]_2InCl$ gebildet wird.

2a und **2b** eignen sich vorzüglich als Ausgangsmaterialien zur Synthese neuer intramolekular stabilisierter Organoindiumverbindungen. So gelingt es, durch Umsetzung mit Lithium cyanid, Lithiumisothiocyanat, mit entsprechenden Lithiumorganyle, $LiOC_6F_5$ oder NaO_2CCF_3 neben den schon kürzlich von uns beschriebenen Derivaten $C_6F_5OIn(CH_2CH_2CH_2NMe_2)_2$ (**10a**) [9] und $CF_3CO_2In(CH_2CH_2CH_2NMe_2)_2$ (**11a**) [9] die neuen Verbindungen **5–11** zu gewinnen:



5 X = NC; **6** X = NCS; **7** X = $CF_3C\equiv C$; **8** X = $MeC\equiv C$; **9** X = $Me_3SiC\equiv C$; **10** X = C_6F_5O ; **11** X = CF_3CO_2 ; **a** R = Me; **b** R = Et

Die Synthese von Perfluoroalkyl-Indium-Derivaten $R^FIn(CH_2CH_2CH_2NMe_2)_2$ ist auf diesem Wege nicht möglich. Auch die Versuche, $CF_3In(CH_2CH_2CH_2NMe_2)_2$ (**12a**) und ${}^iC_3F_7In(CH_2CH_2CH_2NMe_2)_2$ (**13a**) mit Hilfe von Perfluoroorganylcadmiumverbindungen zu erhalten, die zur Übertragung von Perfluoroorganylresten hervorragend geeignet sind [14–17], waren von keinem Erfolg gekrönt. $Cd(CF_3)_2(DME)$ und $Cd({}^iC_3F_7)_2(MeCN)_2$ reagieren mit **11a** und **11b** nicht unter Bildung von **12a** bzw. **13a**. Erst die Verwendung von Bis[3-dimethylamino]propylcadmium [18] bringt den gewünschten Erfolg. In Diethylether reagiert es schon bei $-78^\circ C$ mit $CF_3InBr_2(DME)$ [19] und ${}^iC_3F_7InBr_2(MeCN)_2$ [19] unter Bildung von **12a** bzw. **13a**:



12a R = CF_3 , L = $MeOCH_2CH_2OMe$; **13a** R = iC_3F_7 , L = 2 CH_3CN

Das farblose, bei $47^\circ C$ schmelzende **12a** und das flüssige **13a** sind zwar an trockener Luft für wenige Stunden stabil. Bei geringer Erwärmung zerfallen sie jedoch auch schon unter Luftauss Bildung orangefarbener Feststoffe.

[2(Dimethylamino)methyl]phenyllithium [20,21] reagiert mit $GaCl_3$ und $InCl_3$ im Molverhältnis 2:1 unter Bildung des intramolekular stabilisierten Diarylgalliumchlorids **14** bzw. Diarylindiumchlorids **15**, und aus $InCl_3$ und zwei Molequivalenten 3-(N-Piperidino)propyllithium [10] gelingt die Synthese von farblosem Bis[3-(N-piperidino)propyl]indiumchlorid **16**:

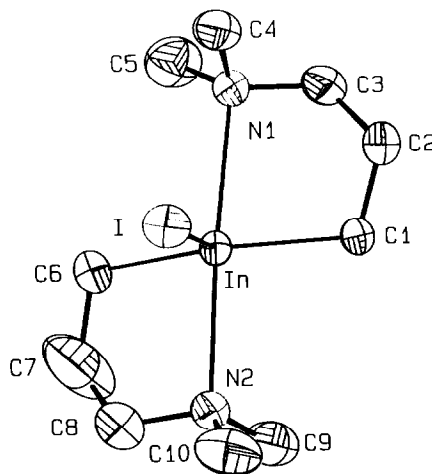
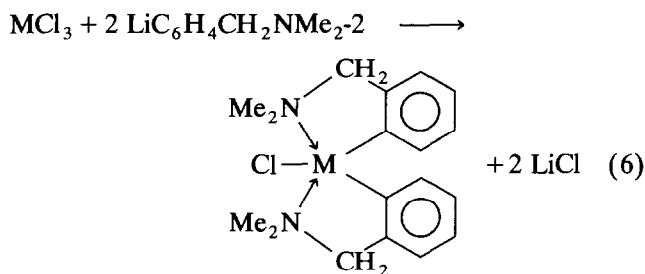
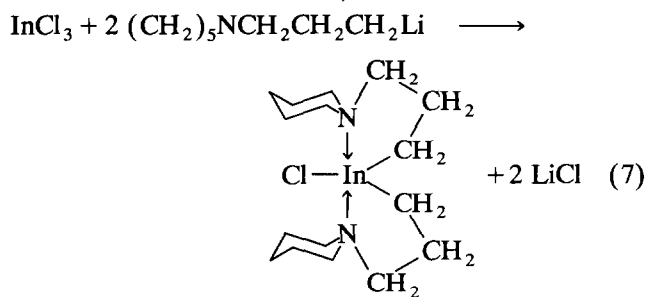


Abb. 2. ORTEP-Darstellung [13] von **4a** mit dem angegebenen Nummerierungsschema.



14 M = Ga, 15 M = In

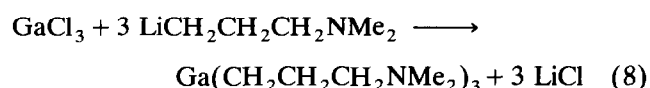


16

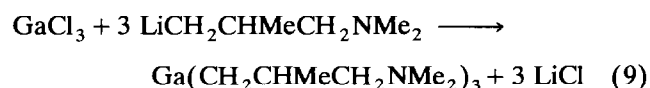
Von besonderem Interesse war es, die Frage zu beantworten, ob homoleptische intramolekular stabilisierte Organogalliumverbindungen mit jeweils drei dieser ω -Aminopropyliganden darstellbar sind, und ob in ihnen das Galliumatom durch zusätzliche koordinative Absättigung von drei Aminstickstoffatomen eventuell sogar die Koordinationszahl sechs erreichen kann. Kürzlich konnten wir an Hand der Kernresonanzspektren der homologen Indiumderivate $\text{In}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$, $\text{In}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2)_3$, und $\text{In}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5]_3$ sowie vor allem mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse von $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ zeigen, daß nur zwei der zur Koordination befähigten

Stickstoffatome tatsächlich koordinieren, so daß in allen Fällen nur pentakoordiniertes Indium mit trigonal bipyramidaler Geometrie auftritt [10]. Die gleichen Verhältnisse findet man bei den homologen Gallium-Verbindungen.

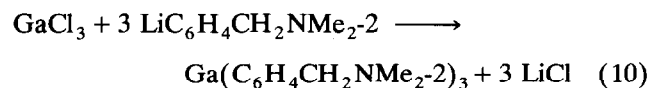
So reagiert Galliumtrichlorid mit jeweils drei Molequivalenten (3-Dimethylamino)propyllithium, (3-Dimethylamino)-2-methylpropyllithium und [2-(Dimethylamino)methyl]phenyllithium unter Bildung von Tris[(3-Dimethylamino)propyl]gallium (17), Tris[(3-Dimethylamino)-2-methylpropyl]gallium (18) und Tris[[2-(Dimethylamino)methyl]phenyl]gallium (19), die als farblose Flüssigkeiten (17, 18) bzw. kristalline Festkörper (19) gewonnen werden:



17



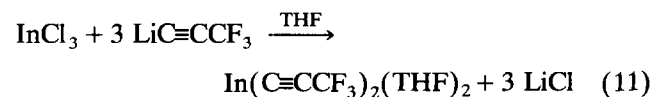
18



19

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt 19 den Erwartungen entsprechend als nahezu ideale trigonale Bipyramide mit den bindenden Kohlenstoffatomen der drei Phenylgruppen in equatorialer und zweien der drei Stickstoffatome in axialen Positionen (Abb. 3). Die Oktaedersymmetrie mit Koordinationszahl sechs am Gallium wird aus sterischen Gründen nicht erreicht.

Ebenfalls eine ideale trigonale Bipyramide bildet das aus 3,3,3-Trifluoropropin mit Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Indiumtrichlorid in THF erhaltene Bis(tetrahydrofuran)-tris(3,3,3-trifluoropropinyl)indium(III) (20), das in langen farblosen, luftstabilen Nadeln kristallisiert. Indium ist trigonal planar von den drei Trifluoropropinylgruppen umgeben. Die Sauerstoffatome der beiden THF-Liganden besetzen die axialen Positionen (Abb. 4).



20

3. Röntgenstrukturanalysen

Die Kristall- und Molekülstrukturen von 1, 4a, 14, 17, 19 und 20 wurden durch Einkristall-Röntgenstruk-

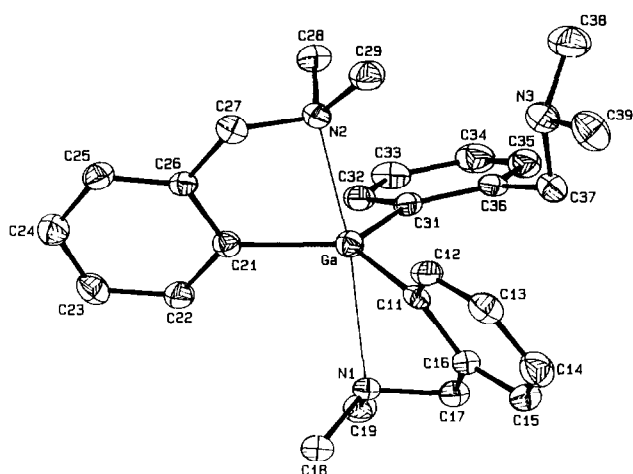


Abb. 3. ORTEP-Darstellung [13] von 19 mit dem angegebenen Nummerierungsschema.

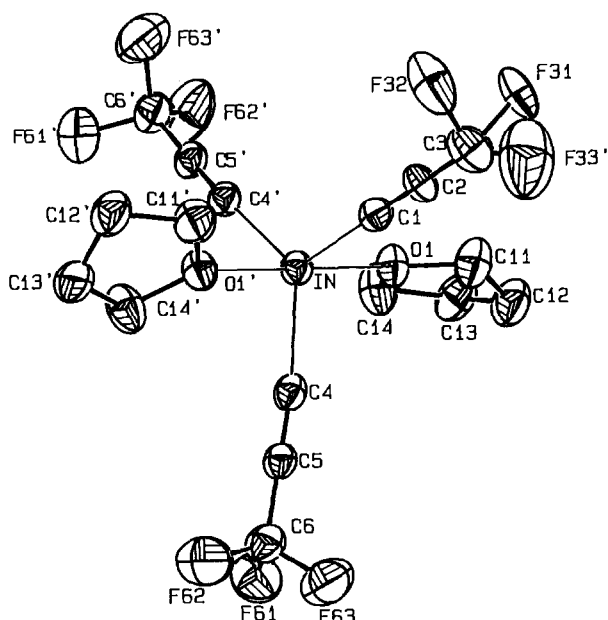


Abb. 4. ORTEP-Darstellung von **20** mit dem angegebenen Nummerierungsschema.

turanalysen bestimmt [22*]. In den Diorganometallhalogeniden **1** (Abb. 1), **4a** (Abb. 2) und **14** (Abb. 5), wie auch in den Galliumtriorganyle **17** (Abb. 6) und **19** (Abb. 3) sind die Gallium- bzw. Indiumatome fünfbindig. Sie liegen im Zentrum jeweils stark verzerrter trigonaler Bipyramiden. Die koordinierenden Stickstoffatome der beiden (Dimethylamino)propyl- bzw. [2-(Dimethylamino)methyl]phenyl-Liganden besetzen jeweils die axialen Positionen, die beiden an Gallium bzw. Indium gebundenen Kohlenstoffatome und das Halogen, bzw. das Kohlenstoffatom des dritten Liganden bei **17** und **19** die equatorialen Positionen der Bipyramide.

Die GaC_2Cl -Einheit ist in **1** und **17** fast ideal planar mit dem Galliumatom in der Ebene. Die Winkel am Gallium werden aber nachhaltig durch Raumbedarf, Sperrigkeit des (Dimethylamino)propyl-Liganden bei **1** und **17** bzw. des [2-(Dimethylamino)methyl]phenyl-Liganden bei **14** und **19** beeinflusst. So werden die Winkel C1-Ga-C1' bzw. C11-Ga-C21 bei **1** und **14** auf $138.7(2)^\circ$ bzw. $150.2(1)^\circ$ (ideal 120°) aufgeweitet, bei gleichzeitiger Verkleinerung der Winkel C1-Ga-Cl und C1'-Ga-Cl auf $110.6(2)^\circ$ in **1**, bzw. C11-Ga-Cl auf $105.2(1)^\circ$ und C21-Ga-Cl auf $104.6(1)^\circ$ in **14**. Zusätzlich bewirkt die intramolekulare Koordination der Stickstoffatome zum Gallium ein Abkippen der jeweiligen Equatorialebene gegenüber der imaginären

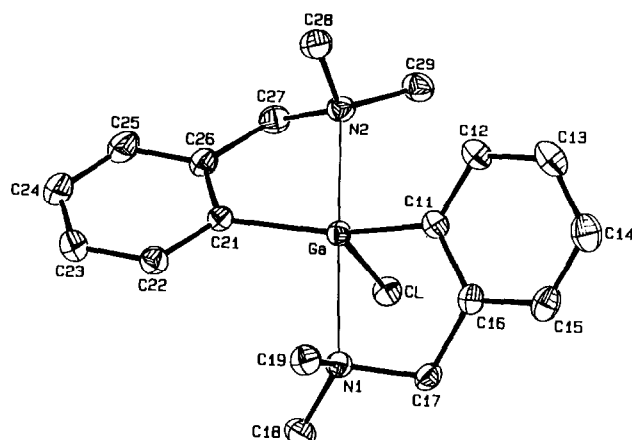


Abb. 5. ORTEP-Darstellung [13] von **14** mit dem angegebenen Nummerierungsschema.

N1-Ga-N2 -Verbindungsachse. Die Winkel N-Ga-N' bzw. N1-Ga-N2 sind mit $177.8(2)^\circ$ für **1** bzw. $179.2(1)^\circ$ für **14** fast ideal.

In **17** und **19** ist das Chloratom formal durch einen weiteren (Dimethylamino)propyl bzw. [2-(dimethylamino)methyl]phenyl-Liganden substituiert. Durch den größeren Raumbedarf dieses dritten organischen Substituenten wird die Koordinationsgeometrie im Molekül, verglichen mit **1** und **14** mehr in Richtung einer idealen trigonalen Anordnung um das Galliumatom verändert. Die Bindungswinkel betragen dabei in **17** $121.4(1)^\circ$ (C11-Ga-C21), $116.0(1)^\circ$ (C11-Ga-C31) und $122.3(1)^\circ$ (C21-Ga-C31) bzw. in **19** $126.8(2)^\circ$ (C11-Ga-C21), $118.1(2)^\circ$ (C11-Ga-C31) und $114.0(2)^\circ$

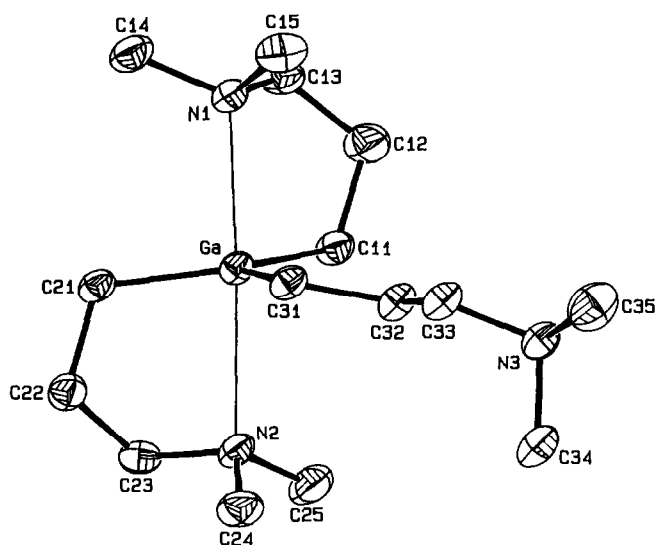


Abb. 6. ORTEP-Darstellung [13] von **17** mit dem angegebenen Nummerierungsschema.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Benennung in der Literaturliste an.

(C21–Ga–C31). Dieser Tendenz weicht die Koordinationsgeometrie durch ein Abwinkeln der imaginären N1–Ga–N2-Verbindungsachse zu Winkelwerten von $168.9(1)^\circ$ (**17**) bzw. $171.0(1)^\circ$ (**19**), die deutlich kleiner sind als 180° , sowie durch Verlängerung der Bindungen zu den koordinierenden Stickstoffatomen aus. Die Gallium–Kohlenstoff-Abstände betragen in **1** und **14** jeweils $197.9(4)$ pm (Ga–C1, C1') bzw. $198.5(2)$ pm (Ga–C11, C21); in **17** und **19** sind sie etwas länger und variieren zwischen $199.3(3)$ pm (Ga–C11, C21), $200.0(3)$ pm (Ga–C31) bzw. $199.5(4)$ pm (Ga–C11), $199.4(4)$ pm (Ga–C21) und $100.7(4)$ pm (Ga–C31). Diese Werte sind damit in guter Übereinstimmung mit denen anderer bereits bekannter Verbindungen [4,6,23]. Der Gallium–Chlor-Abstand ist mit $227.3(1)$ pm in **1** und $228.0(1)$ pm in **14** innerhalb der Fehlergrenzen gleich und liegt ebenfalls im erwarteten Bereich [11,24].

Die Phenylringe in **14** und **19** sind innerhalb der "Kleinsten-Fehlerquadrate-Ebene" planar (max. Abweichung aus der Ebene für C11 = $1.5(2)$ pm (Ph1), C21 = $1.0(2)$ pm (Ph2) in **14** und C11 = $2.9(4)$ pm (Ph1), C25 = $1.2(4)$ pm (Ph2), C36 = 0.7 pm (Ph3) in **19**) mit einem mittleren C–C-Abstand von $139.5(4)$ pm (Ph1), $139.2(4)$ pm (Ph2) in **14** und $138.9(6)$ pm (Ph1), $138.9(6)$ pm (Ph2) sowie $139.4(6)$ pm (Ph3) in **19**. Die von den Phenylringen gebildeten Ebenen sind der Equatorialebene, gebildet aus den zum Gallium koordinierenden Kohlenstoff- bzw. Chloratomen gegenüber nicht völlig koplanar: die Winkel der Ebene (C11, C21, C31) zu den Phenylringen Ph1 (C11–C16) und Ph2 (C21–C26) betragen $68.03(5)^\circ$ bzw. $-50.26(7)^\circ$ in **14** und $61.03(5)^\circ$ bzw. $76.48(5)^\circ$ in **19**. Die an die Phenylringe gebundene CH_2NMe_2 -Gruppierung ist dadurch deutlich aus der Ringebene abgewinkelt und zum Metallzentrum hin gebogen. Die daraus resultierenden Torsionswinkel betragen in **14** $29.1(3)^\circ$ für C11–C16–C17–N1 bzw. $32.5(3)^\circ$ für C21–C26–C27–N2 und in **19** entsprechend $35.0(5)^\circ$ bzw. $30.8(5)^\circ$. Der dritte Phenylring in **19** zeigt mit einem Ebene–Ph3-Winkel von $-18.6(2)^\circ$ eine stärkere Tendenz zur Koplanarität als Ph1 und Ph2, wodurch sich die CH_2NMe_2 -Gruppierung mit $75.6(5)^\circ$ (C31–C36–C37–N3) fast senkrecht zur Phenylringebene ausrichtet.

In **1** und **17** sind die beiden Fünfringe, gebildet aus den Atomen Ga, C1, C2, C3 und N1 (bzw. die symmetrieequivalenten Positionen in **1**) und Ga, C21, C22, C23 und N2 nicht planar, sondern liegen in der "Envelope"-Konfiguration vor. Die Abstände vom Gallium zu den beiden axial platzierten Stickstoffatomen sind außer in **1** unterschiedlich. Außerdem nimmt dieser Abstand mit der Anzahl der organischen Liganden am Gallium und dem sterischen Anspruch der Substituenten zu. So ergeben sich für die beiden sterisch weniger beladenen Galliumatome in **1** und **14** Ga–N-

Abstände von $234.4(3)$ bzw. $230.1(2)$ und $239.4(2)$ pm. In den Galliumtrioorganyle **17** und **19** betragen diese Ga–N-Abstände dagegen $240.2(2)$ und $256.2(3)$ bzw. $237.7(4)$ und $253.1(3)$ pm. Alle von uns in diesen Verbindungen gefundenen Ga–N-Abstände sind erheblich länger als die Summe der Kovalenzradien von ca. 195 pm [25]; sie können deshalb als rein koordinative Wechselwirkungen aufgefaßt werden [26,27]. In **17** und **19** liegen diese Werte sogar im oberen Bereich aller bisher bekannten Gallium–Stickstoff-Verbindungen, wie repräsentative Vergleiche zeigen [27–33]. Das stickstoffatom der dritten Dimethylamino-Gruppe vermag weder in **17** noch in **19** zum Gallium zu koordinieren. Wie bereits beim Indium-Analogon von **19** $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ beobachtet [10], verhindert die überladene Koordinationssphäre des im Vergleich zu Indium noch kleineren Galliumatoms eine dichtere Annäherung, die zur Ausbildung der Koordinationszahl sechs am Gallium führen würde. Der Abstand vom Gallium zu dem nicht koordinierenden Stickstoffatom N3 beträgt $374(9)$ pm in **19** und sogar $542.3(3)$ pm in **17**. Die Kernresonanzspektren beider Verbindungen zeigen jedoch, daß in Lösung ein rascher Austausch der koordinierenden mit dem nichtkoordinierenden Amin-Liganden stattfindet. So findet man in beiden Fällen für die Dimethylaminogruppe nur ein Singulett-Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Bis-[(3-dimethylamino)propyl]indiumiodid (**4a**) zeigt ebenfalls starke Abweichungen der Winkel am Indium vom Idealwert einer trigonalen Bipyramide. So finden sich anstelle der idealen Basiswinkel von 120° Winkel von $105.5(2)^\circ$ für C6–In–I, $109.7(2)^\circ$ für C1–In–I und $144.8(2)^\circ$ für C1–In–C6. Diese starke Abweichung wird durch die "long-range"-Koordination vom Iodatome des Nachbarmoleküls an das Indiumatom erzwungen, woraus bei einem Abstand vom Indium zum Iodatome des Nachbarmoleküls von $448.1(1)$ pm eine am Iod gewinkelte, am Indium nahezu lineare intramolekulare Kette aus Indium und Iodatomen entsteht (Abb. 7) Der Abstand In–I innerhalb des Moleküls beträgt $284.1(0)$ pm.

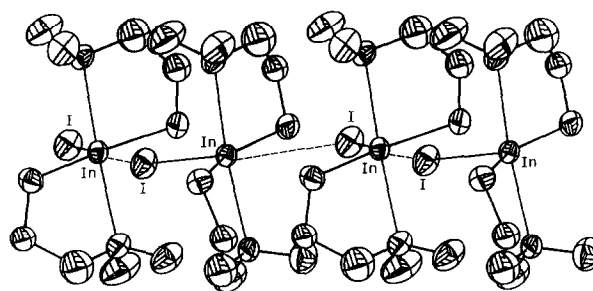


Abb. 7. Anordnung von **4a** im Kristall zu quasi-polymere Ketten.

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **1**

Ga-Cl	227.3(1)	N-C4	146.1(7)
Ga-N	234.4(3)	N-C5	146.5(7)
Ga-Cl	197.9(4)	C1-C2	152.6(6)
N-C3	147.9(5)	C2-C3	151.3(7)
C1-Ga-Cl	110.6(2)	C5-N-C3	111.0(5)
N-Ga-Cl	91.1(1)	C5-N-C4	110.3(5)
N-Ga-Cl	83.5(1)	N-Ga-N'	177.8(2)
C1-Ga-Cl'	138.7(2)		

Der Symmetrieäquivalententeil (') wird durch $(x, 1-y, 1-z)$ erzeugt.

Das im Kristall monomer vorliegende **20** (Abb. 4) ist ideal trigonal bipyramidal gebaut. Das fünffach koordinierte Indiumatom ist equatorial umgeben von drei 3,3,3-Trifluorpropinyl-Liganden und zwei Tetrahydrofuranmolekülen in axialen Positionen. Die axialen In-O-Bindungen sind dabei mit 230.0(8) pm deutlich länger als die equatorialen In-C-Bindungen, die ihrerseits ungleich sind, wobei die Kohlenstoffatome der beiden spiegelbildlich gleichen Propinyliganden mit 211.1(1) pm dichter am Indium sitzen, als C1 mit 213(2) pm. Die In-C-Abstände entsprechen somit denen im $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [34], während die In-O-Abstände mit denen im Indium-THF-Komplex $(\text{OC})_5\text{CrInBr}(\text{THF})$ [35] identisch sind. Indium liegt exakt in der C1, C4, C4'-Ebene, der Winkel O1-In-O1' beträgt 180.0°.

In der Elementarzelle von **20** befinden sich vier Moleküle, die so in Schichten strukturiert sind, daß übereinander gelagerten Indiumatome von CF_3 -Gruppen einer $(\text{C}\equiv\text{CCF}_3)_3$ -Gruppe auseinandergehalten werden (Abb. 8). Die C=C-Bindungen C2-C3 und

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **4a**

In-I	284.1(0)	N2-C8	145.0(7)
In-N1	253.3(5)	N2-C9	144.1(7)
In-N2	249.8(5)	N2-C10	144.7(8)
In-C1	217.8(5)	C1-C2	148.5(8)
In-C6	219.0(5)	C2-C3	149.1(8)
N1-C3	148.6(7)	C6-C7	148(1)
N1-C4	144.5(6)	C7-C8	140(1)
N1-C5	146.2(6)	In...In'	448.1(1)
C1-In-I	109.7(2)	C6-In-N1	98.8(2)
N1-In-I	95.2(1)	N2-In-I	95.0(1)
N1-In-C1	78.7(2)	N2-In-C1	97.1(2)
C6-In-I	105.5(2)	N2-In-C6	79.2(2)
C6-In-C1	144.8(2)	N2-In-N1	169.7(1)

Der Symmetrieäquivalententeil (') wird durch $(0.5+x, -0.5+y, 0.5+z)$ erzeugt.

C5-C6 sind mit 136 bzw. 143 pm bedeutend kürzer, als die in $\text{Me}_2\text{InC}\equiv\text{CCH}_3$ mit 149.3 pm gefundenen [36], was auf den elektronenziehenden Einfluß der CF_3 -Gruppe zurückzuführen ist.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit sorgfältig getrockneten und entgasten Lösemitteln in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon durchgeführt. Die Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte an den Meßgeräten Bruker WP 80 SY (80 bzw. 20.15 MHz), WH 270 (270 bzw. 67.89 MHz) und SXP (88.77 MHz) bei 25°C. Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Varian MAT-311 mit 70 eV Elektronenstoß-

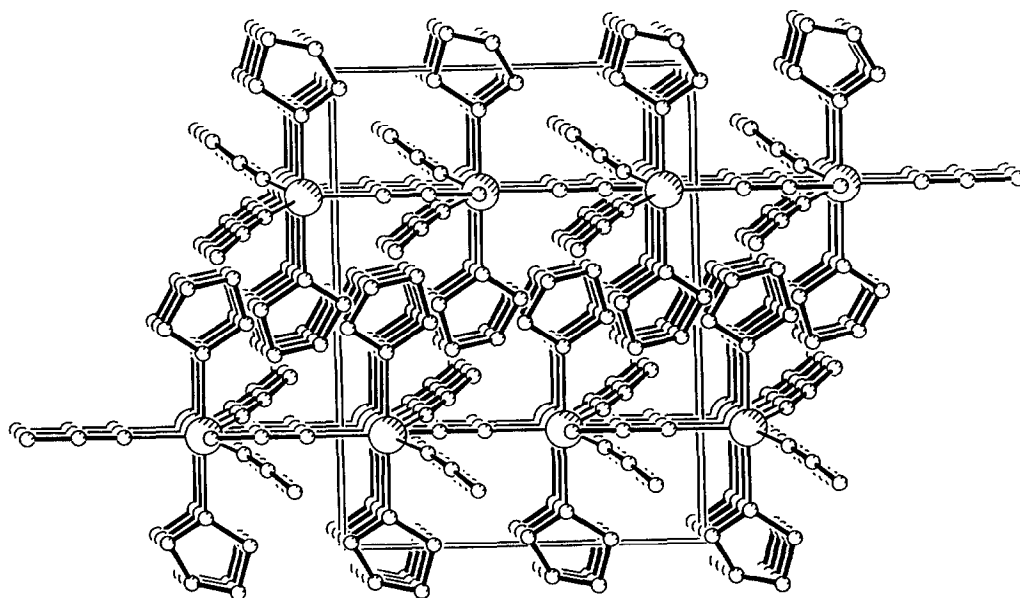
Abb. 8. Schichtförmige Anordnung der Moleküle von **20** im Kristall.

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für 14

Ga-Cl	228.0(1)	C11-C12	140.2(3)
Ga-N1	239.4(2)	C11-C16	140.8(4)
Ga-N2	230.1(2)	C12-C13	139.6(4)
Ga-C11	198.5(2)	C13-C14	137.7(4)
Ga-C21	198.5(2)	C14-C15	138.9(4)
N1-C17	147.5(3)	C15-C16	139.7(4)
N1-C18	147.2(3)	C16-C17	150.6(4)
N1-C19	148.2(3)		
N1-Ga-Cl	89.4(1)	C11-Ga-Cl	105.2(1)
N2-Ga-Cl	90.4(1)	C21-Ga-Cl	104.6(1)
N2-Ga-N1	179.2(1)	C21-Ga-N1	100.5(1)
C11-Ga-N1	78.7(1)	C21-Ga-N2	80.3(1)
C11-Ga-N2	100.6(1)	C21-Ga-C11	150.2(1)

energie durchgeführt. Die Ermittlung der Elementaranalysen erfolgte an einem Gerät des Typs Perkin-Elmer 240C CHN Analyzer.

4.1. Bis[(3-dimethylamino)propyl]galliumchlorid (1)

In einem 500 ml Schlenk Kolben mit aufgesetztem Tropftrichter werden 7.76 g (44 mmol) Galliumtrichlorid in 300 ml Diethylether vorgelegt. Nach Kühlen auf -78°C werden 8.20 g (88 mmol) (3-Dimethylamino)propyllithium [12], gelöst in 100 ml Diethylether, zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird über eine 3D-Fritte abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum auf 50 ml eingedunstet. Aus dieser Lösung fallen nach 2 Tagen bei -30°C farblose Kristalle, die mit kaltem Diethylether gewaschen werden. Ausbeute: 10.44 g (85%); Schmp.: 63°C . Anal. gef.: C, 42.97; H, 8.70; N, 10.26; $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{ClGaN}_2$ (1): ber.: C, 43.28; H, 8.72; N, 10.10%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 80 MHz): 2.10–1.80 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.95 (s, 12H, NCH_3),

TABELLE 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für 17

Ga-N1	240.2(2)	N3-C33	146.5(4)
Ga-N2	256.2(3)	N3-C34	145.6(4)
Ga-C11	199.3(3)	N3-C35	144.5(4)
Ga-C21	199.3(3)	C11-C12	152.3(4)
Ga-C31	200.0(3)	C12-C13	151.7(5)
N1-C13	147.1(4)	C31-C32	151.6(4)
N1-C14	147.2(4)	C32-C33	152.3(4)
N1-C15	145.8(4)	Ga...N3	542.3(3)
N1-Ga-C11	82.3(1)	C12-C11-Ga	111.2(2)
N1-Ga-N2	168.9(1)	C13-C12-C11	110.7(3)
C21-Ga-C11	121.4(1)	N1-C13-C12	110.8(3)
C21-Ga-N1	95.2(1)	C32-C31-Ga	112.0(2)
C31-Ga-C11	116.0(1)	C33-C32-C31	114.1(2)
C31-Ga-N1	97.9(1)	N3-C33-C32	113.6(2)
C31-Ga-C21	122.3(1)		

TABELLE 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für 19

Ga-N1	253.1(3)	C12-C13	139.1(6)
Ga-N2	237.7(4)	C13-C14	137.1(7)
Ga-C11	199.5(4)	C14-C15	139.2(7)
Ga-C21	199.4(4)	C15-C16	138.3(6)
Ga-C31	200.7(4)	C16-C17	150.7(6)
N1-C17	148.8(5)	C31-C32	139.0(6)
N1-C18	147.6(6)	C31-C36	141.3(6)
N1-C19	146.2(5)	C32-C33	139.9(6)
N3-C37	146.5(6)	C33-C34	138.8(7)
N3-C38	144.8(7)	C34-C35	137.2(7)
N3-C39	145.5(6)	C35-C36	140.0(6)
C11-C12	139.3(6)	C36-C37	151.1(6)
C11-C16	140.7(6)	Ga...N3	374.9(4)
N1-Ga-C11	76.1(1)	C31-Ga-N2	99.3(1)
N1-Ga-C21	94.8(1)	C12-C11-Ga	128.4(3)
N1-Ga-C31	89.3(2)	C16-C11-Ga	114.9(3)
N1-Ga-N2	171.0(1)	C22-C21-Ga	126.1(3)
C21-Ga-C11	126.8(2)	C26-C21-Ga	117.0(3)
N2-Ga-C11	102.1(1)	C32-C31-Ga	115.5(3)
N2-Ga-C21	79.1(1)	C36-C31-Ga	127.7(3)
C31-Ga-C11	118.1(2)	N3-C37-C36	112.6(4)
C31-Ga-C21	114.0(2)		

1.65 (t, 4H, CH_2N), 0.38 (t, 4H, CH_2Ga) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 20.15 MHz): 65.85 (NCH_2), 45.62 (NCH_3), 23.67 ($-\text{CH}_2-$), 15.49 (CH_2Ga) ppm.

4.2. Bis[(3-diethylamino)propyl]indiumchlorid (2b)

In einem 250 ml Schlenk Kolben werden unter Eiskühlung 5.2 g (45.2 mmol) 3-(Diethylamino)propyllithium in 50 ml Diethylether zu einer Suspension von 5.0 g (22.6 mmol) Indiumtrichlorid in 40 ml Diethylether gegeben und bei Raumtemperatur 12 Std gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt durch Extraktion mit Pentan aus dem

TABELLE 6. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für 20

C1-C2	124(2)	C6-F61	131(2)
C1-In	213(2)	C6-F62	130(2)
C2-C3	136(3)	C6-F63	134(2)
C3-F31	143(2)	C11-C12	146(2)
C3-F32	150(2)	C11-O1	139(2)
C3-F33	101(3)	C12-C13	141(2)
C4-C5	120(2)	C13-C14	147(2)
C4-In	211(1)	C14-O1	141(2)
C5-C6	143(2)	O1-In	230.0(8)
O1-In-C1	90.3(2)	In-C4-C5	172(1)
O1-In-C4	91.2(4)	C4-C5-C6	178(1)
C1-In-C4	120.2(3)	In-C1-C2	180.0
C4-In-C4'	120.0	C1-C2-C3	180.0
O1-In-O1'	180.0		

Der Symmetrieäquivalententeil(') wird durch $(1-x, y, 0.5-z)$ erzeugt.

Rückstand extrahiert. Durch langsames Abziehen des Pentans im Vakuum werden farblose Kristalle erhalten. Ausbeute: 7.3 g (85%); Schmp.: 95°C. Anal. gef.: C, 44.22; H, 8.32; N, 7.04; $C_{14}H_{32}ClInN_2$ (**2b**) ber.: C, 44.40; H, 8.52; N, 7.40%. 1H -NMR (C_6D_6 , 80 MHz): 2.39 (q, 8H, CH_3CH_2N), 2.20 (t, 4H, NCH_2), 1.77 (tt, 4H, $-CH_2-$), 0.81 (t, 12H, CH_3), 0.62 (t, 4H, $InCH_2$) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 20.15 MHz): 55.2 (NCH_2CH_2), 44.1 (NCH_2CH_3), 23.2 ($-CH_2-$), 11.7 (CH_2In), 7.9 (CH_3) ppm.

4.3. Bis[(3-dimethylamino)propyl]indiumiodid (**4a**)

In einem 100 ml Schlenk Kolben werden 5.0 g (15.5 mmol) Bis[(3-Dimethylamino)-propyl]indiumchlorid (**2a**) [9] in 50 ml THF mit 2.1 g (15.5 mmol) Lithiumiodid versetzt und 36 Std bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird vom Feststoff dekantiert und im Vakuum eingeeengt. Es verbleibt das farblose, kristalline Produkt. Ausbeute: 5.4 g (85%); Schmp.: 74°C. Anal. gef.: C, 28.12; H, 5.16; N, 5.67; $C_{10}H_{24}IInN_2$ (**4a**) ber.: C, 29.01; H, 5.84; N, 6.77%. 1H -NMR (C_6D_6 , 80 MHz): 2.49 (t, 4H, CH_2N), 2.20 (s, 12H, NCH_3), 2.18–2.27 (m, 4H, $-CH_2-$), 0.56 (t, 4H, $InCH_2$) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 20.15 MHz): 60.7 (NCH_2), 45.5 (NCH_3), 22.8 ($-CH_2-$), 12.9 (CH_2In) ppm.

4.4. Bis[(3-diethylamino)propyl]indiumiodid (**4b**)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.3. mit 4.5 g (11.9 mmol) **2b** und 1.6 g (11.9 mmol) Lithiumiodid in 50 ml THF. Ausbeute: 4.0 g (72%); Schmp.: 55°C. Anal. gef.: C, 35.25; H, 6.14; N, 6.35; $C_{14}H_{32}IInN_2$ (**4b**) ber.: C, 35.77; H, 6.86; N, 5.96%. 1H -NMR (C_6D_6 , 80 MHz): 2.45 (q, 8H, CH_3CH_2N), 2.17 (t, 4H, NCH_2CH_2), 2.0–2.3 (m, 4H, $-CH_2-$), 0.89 (t, 12H, CH_3), 0.73 (t, 4H, $InCH_2$) ppm.

4.5. Bis[(3-dimethylamino)propyl]indiumcyanid (**5a**)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.3. mit 5.0 g (15.5 mmol) **2a** und 0.5 g (15.5 mmol) Lithiumcyanid in 50 ml THF. Ausbeute: 4.1 g (84%); Schmp.: 47°C. Anal. gef.: C, 42.89; H, 8.11; N, 14.25; $C_{11}H_{24}InN_3$ (**5a**) ber.: C, 42.19; H, 7.72; N, 13.42%. 1H -NMR (C_6D_6 , 80 MHz): 2.24 (s, 12H, NCH_3), 2.17 (t, 4H, CH_2N), 1.75–1.85 (m, 4H, $-CH_2-$), 0.61 (t, 4H, $InCH_2$) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 20.15 MHz): 142.5 ($C\equiv N$), 62.2 (NCH_2), 45.4 (NCH_3), 23.5 ($-CH_2-$), 6.0 (CH_2In) ppm.

4.6. Bis[(3-diethylamino)propyl]indiumcyanid (**5b**)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.3. mit 5.0 g (13.2 mmol) **2b** und 0.43 g (13.2 mmol) Lithiumcyanid in 50 ml THF. Man erhält ein farbloses, viskoses Öl. Ausbeute: 3.6 g (74%). Anal. gef.: C, 49.33; H, 8.21; N, 10.16; $C_{15}H_{32}InN_3$ (**5b**) ber.: C, 48.79; H, 8.73; N,

11.38%. 1H -NMR (C_6D_6 , 80 MHz): 2.35 (q, 8H, CH_3CH_2N), 2.21 (t, 4H, NCH_2CH_2), 1.74–1.85 (m, 4H, $-CH_2-$), 0.84 (t, 12H, CH_3), 0.62 (t, 4H, $InCH_2$) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 20.15 MHz): 142.8 ($C\equiv N$), 55.3 (NCH_2CH_2), 43.7 (NCH_2CH_3), 23.5 ($-CH_2-$), 9.7 (CH_2In), 7.9 (CH_3) ppm.

4.7. Bis[(3-dimethylamino)propyl]indiumisothiocyanat (**6a**)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.3. mit 5.0 g (15.5 mmol) **2a** und 1.26 g (15.5 mmol) Natriumisothiocyanat in 50 ml THF. Ausbeute: 4.1 g (72%); Schmp.: 59°C. Anal. gef.: C, 37.88; H, 6.75; N, 11.56; $C_{11}H_{24}InN_3S$ (**6a**) ber.: C, 38.27; H, 7.01; N, 12.17%. 1H -NMR (C_6D_6 , 80 MHz): 2.19 (s, 12H, NCH_3), 2.14 (t, 4H, CH_2N), 1.75–1.85 (m, 4H, $-CH_2-$), 0.63 (t, 4H, $InCH_2$) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 20.15 MHz): 148.5 ($SC\equiv N$), 61.7 (NCH_2), 45.9 (NCH_3), 23.8 ($-CH_2-$), 6.7 (CH_2In) ppm.

4.8. Bis[(3-dimethylamino)propyl]-(3,3,3-trifluoropropinyl)indium (**7a**)

In einem 250 ml Schlenk Kolben werden 50 ml THF vorgelegt, auf $-78^\circ C$ gekühlt und 2.4 g (26 mmol) 3,3,3-Trifluoropropin einkondensiert. Unter Rühren wird mit 16 ml (26 mmol) Butyllithium (1.6 Mol l^{-1} in *n*-Hexan) versetzt, wobei sich die Lösung tiefrot bis schwarz verfärbt. Die Reaktionsmischung wird auf $0^\circ C$ gebracht, eine Lösung von 8.4 g (26 mmol) **2a** in 25 ml THF zugesetzt und 12 Std bei Raumtemperatur weitergerührt, wobei weitgehend Entfärbung eintritt. Nach Entfernung der Lösemittel im Vakuum wird der Rückstand mit 75 ml Pentan versetzt, die Lösung vom ausgefallenen Lithiumchlorid dekantiert und im Vakuum eingeeengt. Die Destillation des Rohproduktes ergibt farblose Kristalle. Ausbeute: 8.9 g (90%); Schmp.: $32^\circ C$, Sdp.: $102^\circ C/6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$. Anal. gef.: C, 40.62; H, 5.98; N, 7.29. $C_{13}H_{24}F_3InN_2$ (**7a**) ber.: C, 41.07; H, 6.36; N, 7.37%. 1H -NMR (C_6D_6 , 270 MHz): 2.10 (t, 4H, CH_2N), 1.94 (s, 12H, NCH_3), 1.72 (tt, 4H, $-CH_2-$), 0.61 (t, 4H, $InCH_2$) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (C_6D_6 , 67.89 MHz): 119.2 (s, $InC\equiv C$), 113.9 (q, CF_3 , $^1J(^{19}F-^{13}C) = 245 \text{ Hz}$), 94.6 (q, CCF_3 , $^2J(^{19}F-^{13}C) = 46 \text{ Hz}$), 62.8 (NCH_2), 45.6 (NCH_3), 24.2 ($-CH_2-$), 6.5 (CH_2In) ppm. MS (EI, $20^\circ C$) m/z (%) 287 (40) [$C_{10}H_{24}InN_2$] $^+$, 208 (3) [C_3F_3In] $^+$, 202 (20) [$C_5H_{13}InN$] $^+$, 115 (15) [In] $^+$, 70 (5) [CF_3H] $^+$, 58 (100) [C_3H_8N] $^+$.

4.9. Bis[(3-diethylamino)propyl]-(3,3,3-trifluoropropinyl)indium (**7b**)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.8. mit 3.2 g (34 mmol) 3,3,3-Trifluoropropin, 21 ml (34 mmol) Butyllithium (1.6 Mol l^{-1} in *n*-Hexan) und 12.8 g (34 mmol)

2b. Ausbeute: 12.6 g (85%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp.: $146^{\circ}\text{C}/4 \cdot 10^{-3}$ Pa. Anal. gef.: C, 46.25; H, 6.98; N, 6.12. $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{F}_3\text{InN}_2$ (**7b**) ber.: C, 46.80; H, 7.39; N, 6.42%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz): 2.34 (q, 8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 2.21 (t, 4H, CH_2N), 1.77 (tt, 4H, $-\text{CH}_2-$), 0.92 (t, 12H, CH_3), 0.62 (t, 4H, InCH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 67.89 MHz): 118.9 (s, $\text{InC}\equiv\text{C}$), 112.2 (q, CF_3 , $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 250$ Hz), 93.5 (q, CCF_3 , $^2J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 48$ Hz), 54.3 (NCH_2), 44.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 23.6 ($-\text{CH}_2-$), 10.2 (CH_2In), 8.5 (CH_3) ppm.

4.10. Bis[(3-dimethylamino)propyl]-(propinyl)indium (**8a**)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.8. mit 1.24 g (31 mmol) Propin, 19 ml (31 mmol) Butyllithium (1.6 mol l^{-1} in *n*-Hexan) und 9.9 g (31 mmol) **2a**. Ausbeute: 8.9 g (88%) einer farblosen Flüssigkeit, die zu farblosen Kristallen erstarrt. Schmp.: 34°C ; Sdp.: $115^{\circ}\text{C}/0.1$ Pa. Anal. gef.: C, 47.45; H, 8.05; N, 9.17; In, 36.15. $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{InN}_2$ (**8a**) ber.: C, 47.87; H, 8.34; N, 8.59; In, 35.20%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz): 2.12 (t, 4H, CH_2N), 2.01 (s, 12H, NCH_3), 1.70–1.90 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.1 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}$), 0.64 (t, 4H, InCH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 67.89 MHz): 103.3 ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}$), 100.6 ($\text{InC}\equiv\text{C}$), 63.2 (NCH_2), 46.0 (NCH_3), 24.9 ($-\text{CH}_2-$), 7.1 (CH_2In), 5.4 ($\text{C}\equiv\text{CCH}_3$) ppm.

4.11. Bis[(3-diethylamino)propyl]-(propinyl)indium (**8b**)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.8. mit 1.44 g (36 mmol) Propin, 23 ml (36 mmol) Butyllithium (1.6 mol l^{-1} in *n*-Hexan) und 13.6 g (36 mmol) **2b**. Ausbeute: 10.3 g (75%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp.: $154^{\circ}\text{C}/0.3$ Pa. Anal. gef.: C, 53.65; H, 9.11; N, 7.73. $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{InN}_2$ (**8b**) ber.: C, 53.41; H, 9.23; N, 7.33%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz): 2.32 (q, 8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 2.18 (t, 4H, CH_2N), 1.70–1.90 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.18 (s, 3H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$), 0.85 (t, 12H, CH_2CH_3), 0.63 (t, 4H, InCH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 67.89 MHz): 103.4 ($\text{InC}\equiv\text{C}$), 101.3 ($\text{InC}\equiv\text{C}$), 55.5 (NCH_2CH_2), 44.0 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 23.3 ($-\text{CH}_2-$), 12.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{In}$), 7.9 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 5.3 ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}$) ppm.

4.12. Bis[(3-dimethylamino)propyl]-(trimethylsilylethynyl)indium (**9a**)

In einer Apparatur wie unter 4.8. beschrieben werden 1.0 g (10 mmol) Trimethylsilylacetylen bei 0°C in 40 ml THF vorgelegt. Unter Rühren wird zunächst mit 6.3 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan (10 mmol) versetzt, nach 2 Std werden dann 3.2 g (10 mmol) **2a**, gelöst in 15 ml THF zugegeben, zuletzt wird über Nacht weiter gerührt. Nach Abziehen des Lösemittels im Vakuum wird in Pentan aufgenommen, vom ausgefallenen Lithiumchlorid abdekantiert, das Pentan im Vakuum entfernt und das verbleibende Öl destilliert. Ausbeute: 2.7 g (71%) einer farblosen

Flüssigkeit. Sdp.: $14.7^{\circ}\text{C}/2$ Pa. Anal. gef.: C, 47.14; H, 8.86; N, 7.01. $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{InN}_2\text{Si}$ (**9a**) ber.: C, 46.88; H, 8.65; N, 7.29%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz): 2.02 (t, 4H, CH_2N), 1.90 (s, 12H, NCH_3), 1.75 (tt, 4H, $-\text{CH}_2-$), 0.52 (t, 4H, InCH_2), 0.27 (s, 9H, CH_3Si) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 67.89 MHz): 114.6 ($\text{InC}\equiv\text{C}$), 94.6 ($\text{InC}\equiv\text{C}$), 62.7 (NCH_2), 45.6 (NCH_3), 24.4 ($-\text{CH}_2-$), 6.7 (CH_2In), 0.81 (SiCH_3) ppm.

4.13. Bis[(3-diethylamino)propyl]-(trimethylsilylethynyl)indium (**9b**)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.12. mit 1.0 g (10 mmol) Trimethylsilylacetylen, 6.3 ml (10 mmol) Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) und 3.8 g (10 mmol) **2b**. Ausbeute: 3.3 g (76%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp.: $190^{\circ}\text{C}/1$ Pa. Anal. gef.: C, 51.24; H, 9.07; N, 6.89. $\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{InN}_2\text{Si}$ (**9b**) ber.: C, 51.81; H, 9.38; N, 6.36%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz): 2.34 (q, 8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 2.15 (t, 4H, CH_2N), 1.77 (tt, 4H, $-\text{CH}_2-$), 0.83 (t, 12H, CH_2CH_3), 0.54 (t, 4H, InCH_2), 0.25 (s, 9H SiCH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 67.89 MHz): 114.9 ($\text{InC}\equiv\text{C}$), 92.5 ($\text{InC}\equiv\text{C}$), 55.3 (NCH_2CH_2), 43.8 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 23.3 ($-\text{CH}_2-$), 11.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{In}$), 6.9 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 0.81 (SiCH_3) ppm.

4.14. Bis[(3-diethylamino)propyl]indium-pentafluorphenolat (**10b**)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 6.2 g (33.7 mmol) Pentafluorphenol in 60 ml Diethylether gibt man 21 ml (33.7 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in Hexan). Anschließend werden 12.8 g (33.7 mmol) **2b** zugefügt und das Reaktionsgemisch 12 Std bei Raumtemperatur gerührt. Nach Dekantieren vom Feststoff wird die klare Lösung eingeeengt. Der verbleibende glasartige Feststoff wird in heißem Toluol aufgenommen. Nach Abkühlen erhält man farblose Kristalle. Ausbeute: 13.6 g (76%), Schmp.: 87° . Anal. gef.: C, 46.06; H, 6.56; N, 5.92. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{F}_5\text{InN}_2\text{O}$ (**10b**) ber.: C, 45.64; H, 6.13; N, 5.32%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz): 2.35 (q, 8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 2.15 (t, 4H, CH_2N), 1.60–1.85 (tt, 4H, $-\text{CH}_2-$), 0.84 (t, 12H, CH_2CH_3), 0.63 (t, 4H, InCH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 67.89 MHz): 54.3 (NCH_2CH_2), 44.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 22.8 ($-\text{CH}_2-$), 12.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{In}$), 8.3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$) ppm. Für C_6F_5 konnten keine Signale gefunden werden. $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 88.77 MHz): 181–186 (m, 4-F), 170.5–171.5 (m, 3-F, 5-F), 165–167.5 (m, 2-F, 6-F) ppm.

4.15. Bis[(3-diethylamino)propyl]indium-trifluoroacetat (**11b**)

In einer Apparatur wie unter 4.8. beschrieben werden 5 g (13.2 mmol) **2b** bei Raumtemperatur in 50 ml Acetonitril vorgelegt. Unter Rühren werden dann 1.8 g (13.2 mmol) Natriumtrifluoroacetat zugegeben, dann wird über Nacht weiter gerührt. Nach Abfiltrieren vom

ausgefallenen Natriumchlorid wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende farblose Feststoff wird bei 80°C/0.1 mbar sublimiert. Ausbeute: 4.8 g (80%) zerfließliche Kristalle. Anal. gef.: C, 41.89; H, 6.76; N, 5.45 C₁₆H₃₂F₃InN₂O₂ (11b) ber.: C, 42.12; H, 7.07; N, 6.14%. ¹H-NMR (C₆D₆, 270 MHz): 2.27 (t, 4H, NCH₂), 2.20 (q, 8H, CH₃CH₂N), 1.79 (tt, 4H, -CH₂-), 1.39 (t, 12H, CH₂CH₃), 0.62 (t, 4H, InCH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 67.89 MHz): 162.5 (q, CO, ²J(¹⁹F-¹³C) = 30 Hz), 116.9 (q, CF₃, ¹J(¹⁹F-¹³C) = 290 Hz), 61.3 (NCH₂CH₂), 44.2 (CH₂CH₂N), 24.2 (-CH₂-), 9.3 (CH₂CH₂In), 8.8 (CH₃CH₂N) ppm. ¹⁹F-NMR (C₆D₆, 88.77 MHz): -84.7 ppm.

4.16. Bis[(3-dimethylamino)propyl]-(trifluoromethyl)indium (12a)

In einer Apparatur wie unter 4.8. beschrieben werden 2.5 g (5.8 mmol) CF₃InBr₂(DME) [19], gelöst in 30 ml Diethylether bei -78°C tropfenweise mit 1.67 g (5.8 mmol) Bis[(3-dimethylamino)propyl]cadmium [18] versetzt, worauf augenblicklich das Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachtet wird. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 6 Std bei -10°C gerührt. Dann wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand zweimal mit je 40 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanfraktionen werden trockengezogen. Ausbeute: 1.55 g (75%) leicht zersetzliche Kristalle. Zers.-P.: 30–32°C. Anal. gef.: C, 36.79; H, 6.45; N, 8.02. C₁₁H₂₄F₃InN₂ (12a) ber.: C, 37.10; H, 6.79; N, 7.87%. ¹H-NMR (C₆D₆, 270 MHz): 2.12 (t, 4H, CH₂N), 1.85–2.01 (m, 4H, -CH₂-), 1.78 (s, 12H, NCH₃), 0.89 (t (br), 4H, InCH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 67.89 MHz): 61.7 (NCH₂), 45.6 (NCH₃), 23.7 (-CH₂-), 10.3 (CH₂In) ppm. Für die CF₃-Gruppe konnte kein Signal gefunden werden. ¹⁹F-NMR (C₆D₆, 88.77 MHz): -48.2 ppm.

4.17. Bis[(3-dimethylamino)propyl]-(heptafluoro-isopropyl)indium (13a)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.16. mit 1.5 g (3.0 mmol) ⁱC₃F₇InBr₂(CH₃CN)₂ [19] und 0.85 g (3.0 mmol) Bis[(3-dimethylamino)propyl]cadmium [18] in 25 ml Diethylether. Ausbeute: 0.97 g (71%) leicht zersetzliche farblose Flüssigkeit. Zers.-P.: 30–33°C. Anal. gef.: C, 33.78; H, 5.02; N, 6.57. C₁₃H₂₄F₇InN₂ (13a) ber.: C, 34.23; H, 5.30; N, 6.14%. ¹H-NMR (C₆D₆, 270 MHz): 2.07 (t, 4H, CH₂n), 1.85–2.05 (m, 4H, -CH₂-), 1.82 (s, 12H, NCH₃), 0.86 (t (br), 4H, InCH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 67.89 MHz): 61.6 (NCH₂), 44.6 (NCH₃), 23.0 (-CH₂-), 8.1 (CH₂In) ppm. Für die ⁱC₃F₇-Gruppe konnten keine Signale gefunden werden. ¹⁹F-NMR (C₆D₆, 88.77 MHz): -68.6 (d, 6F, CF₃, ³J(FF) = 12.8 Hz), -215.9 (sept., 1F, CF, ³J(F-F) = 12.8 Hz) ppm.

4.18. Bis-[[2-(dimethylamino)methyl]phenyl]-galliumchlorid (14)

In einer Apparatur wie unter 4.1. beschrieben werden 2.46 g (14 mmol) Galliumtrichlorid, gelöst in 100 ml THF bei Eiskühlung tropfenweise mit 3.95 g (28 mmol) [2-(Dimethylamino)methyl]Phenyllithium [20, 21], suspendiert in 50 ml THF versetzt. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, das Lösemittel bis auf ca 20 ml abgezogen, der Rest in 50 ml Ether aufgenommen und vom ausgefallenen Lithiumchlorid abgefrittet. Die Lösung wird erneut auf etwa die Hälfte eingengt, was zum Ausfallen weißer Kristalle führt. Ausbeute: 2.85 g (54%); Schmp.: 152–153°C. Anal. gef.: C, 57.72; H, 6.52; N, 7.58; Ga, 18.12. C₁₈H₂₄ClGa₂N₂ (14) ber.: C, 57.87; H, 6.48; N, 7.50; Ga, 18.66%. ¹H-NMR (C₆D₆, 80 MHz): 7.57–6.85 (m, 8H, Phenyl), 3.39 (s, 4H, NCH₂), 2.18 (s, 12H, NCH₃) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 20.15 MHz, ³J-DEPT): 156.62 (C-Ga), 145.66 (CH₂), 136.07, 126.21, 126.15, 125.64 (restliche Ph-C), 65.91 (NCH₂), 45.41 (NCH₃) ppm. MS (EI, 100°C, *m/z*, (%), * = Galliumisotopenmuster): 372* (2.4) [M]⁺, 357* (36.3) [M - CH₃]⁺, 338* (8.7) [M - Cl]⁺, 238* (23.0) [M - C₆H₅-CH₂NMe₂]⁺, 222* (36.9) [M - C₆H₅CH₂NMe₃]⁺, 134 (87.5) [C₉H₁₂N]⁺, 90 (71.2) [C₇H₆]⁺, 69* (18.4) [Ga]⁺, 58 (100) [C₃H₈N]⁺.

4.19. Bis-[[2-(dimethylamino)methyl]phenyl]-indiumchlorid (15)

(a) Die Synthese erfolgt entsprechend 4.18 aus 6 g (43 mmol) [2-(Dimethylamino)methyl]phenyllithium [20,21], suspendiert in 50 ml Diethylether und 4.7 g (21 mmol) Indiumtrichlorid in 50 ml Diethylether. Ausbeute: 7.9 g (90%).

(b) Zu einer Lösung von 10 g (74 mmol) (N,N-Dimethyl)benzylamin in 60 ml Hexan gibt man unter Eiskühlung tropfenweise 46 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium (74 mmol) in Hexan. Nach anschließendem Rückflußkochen über Nacht und Abkühlung auf 0°C wird eine Lösung von 5.9 g (27 mmol) Indiumtrichlorid in 80 ml Tetrahydrofuran zugegeben und weitere 6 Std bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der Lösemittel im Vakuum wird der Rückstand mit Pentan extrahiert. Langsames Eindampfen der Lösung ergibt farblose Kristalle. Ausbeute: 8.7 g (77%). Schmp.: 115°C. Anal. gef.: C, 51.12; H, 5.36; N, 6.75. C₁₈H₂₄ClInN₂ (15) ber.: C, 51.64; H, 5.78; N, 6.69%. ¹H-NMR (C₆D₆, 270 MHz): 7.90–7.00 (m, 8H, Phenyl), 3.32 (s, 4H, NCH₂), 1.96 (s, 12H, NCH₃) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 67.89 MHz): 148.3 (CCH₂) 142.2, 136.2, 128.4, 126.5 (restliche Ph-C), 129.8 (C-In), 65.9 (NCH₂), 45.2 (NCH₃) ppm. MS (EI, 70°C, *m/z*, (%)): 383 (100) [M - Cl]⁺, 285/287 (12/4) [M - C₆H₄-CH₂NMe₂]⁺, 250 (7) [M - Cl - C₆H₄CH₂NMe₃]⁺,

134 (8) $[\text{InC}_6\text{H}_4]^+$, 115 (12) $[\text{In}]^+$, 91 (22) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 58 (19) $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$.

4.20. Bis[3-(N-piperidino)propyl]-indiumchlorid (16)

(a) Die Synthese erfolgt entsprechend 4.18 aus 6 g (45 mmol) 3-(N-Piperidino)propyllithium [10], suspendiert in 50 ml Diethylether und 5.0 g (22 mmol) Indiumtrichlorid in 40 ml Diethylether. Ausbeute: 7.5 g (82%).

(b) Zu einer Suspension von 0.86 g (124 mmol) Lithiumpulver in 70 ml ThF gibt man bei Raumtemperatur tropfenweise 10 g (62 mmol) N-(3-Chlorpropyl)piperidin. Man rührt noch 6 std, kühlt auf 0°C ab, gibt dann 4.9 g (22 mmol) indiumtrichlorid zu und läßt bei Raumtemperatur über Nacht rühren. Nach Entfernen der Lösemittel im Vakuum wird der Rückstand mit Pentan extrahiert. Langsames Eindampfen der Lösung ergibt farblose Kristalle. Ausbeute: 6.4 g (72%). Schmp.: 84°C. Anal. gef.: C, 47.23; H, 7.57; N, 6.24. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{ClInN}_2$ (16): ber.: C, 47.74; H, 8.01 N, 6.96%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz): 2.30–2.10 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.34–1.20 (m, 12H $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.50 (tt, 4H, InCH_2CH_2), 0.75 (t, 4H, InCH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 67.89 MHz): 57.8 (N(CH_2CH_2) $_2\text{CH}_2$), 56.3 ($\text{InCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27.0 (N(CH_2CH_2) $_2\text{CH}_2$), 23.5 (InCH_2CH_2), 22.3 (N(CH_2CH_2) $_2\text{cH}_2$), 9.8 (InCH_2) ppm. MS (EI, 70°C, *m/z*, (%)): 367 (19) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 161/163 (15/10) $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$, 126 (15) $[\text{M} - \text{Cl} - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$, 115 (11) $[\text{In}]^+$, 98 (100) $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}]^+$, 84 (15) $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 58 (17) $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$.

4.21. Tris[(3-dimethylamino)propyl]gallium (17)

In einer Apparatur wie unter 4.1. beschrieben werden 14.10 g (150 mmol) (3-Dimethylamino)propyllithium in 200 ml THF vorgelegt. Anschließend werden bei –78°C 8.89 g (50 mmol) Galliumtrichlorid, gelöst in 150 ml THF zugetropft und nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird über Nacht gerührt. Das Lösemittel wird anschließend im Vakuum entfernt und das verbleibende Öl bei vermindertem Druck destilliert. Ausbeute: 13 g (79%); Sdp. 115°C/1 Pa. Anal. Gef.: C, 53,45; H, 10,44; N, 12,58; Ga, 21,24. $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{GaN}_3$ (17) ber.: C, 54,90; H, 11,06; N, 12,80; Ga, 21,24%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 80 MHz): 2.11 (t, 6H, NCH_2), 2.02 (s, 18H, NCH_3), 1.85–1.40 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 0.25 (t, 6H, GaCH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 20.15 MHz): 64.57 (s, NCH_2), 46.08 (s, NCH_3), 25.44 (s, $-\text{CH}_2-$), 9.13 (s, GaCH_2) ppm.

4.22. Tris[(3-dimethylamino)-(2-methyl)propyl]gallium (18)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.21 aus 4.82 g (45 mmol) (3-Dimethylamino)-(2-methyl)propyllithium,

TABELLE 7. Atomparameter für 1

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
Ga	0.1950(1)	0.5	0.5	1.72
Cl	–0.1609(2)	0.5	0.5	3.52
N	0.2019(6)	0.2809(3)	0.5847(3)	2.19
C1	0.3043(9)	0.5539(4)	0.6629(4)	2.74
C2	0.3308(10)	0.4325(5)	0.7487(4)	3.34
C3	0.1856(10)	0.3163(5)	0.7163(40)	3.06
C4	0.0333(12)	0.1873(6)	0.5520(6)	3.44
C5	0.4058(11)	0.2200(7)	0.5570(7)	3.83

$$^a B_{\text{eq}} = (8\pi/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

TABELLE 8. Atomparameter für 4a

Atom	x	y	z	B_{eq}
In	0.11846(3)	0.23250(2)	0.0416(1)	2.38
I	0.92711(3)	0.19520(3)	0.8333(1)	3.89
N1	1.1359(4)	0.3678(3)	0.9101(6)	3.06
N2	1.1297(4)	0.1056(3)	1.2078(6)	3.46
C1	1.0754(5)	0.3016(3)	1.2875(8)	3.60
C2	1.0507(5)	0.3815(4)	1.2247(8)	4.28
C3	1.1319(5)	0.4131(4)	1.0885(8)	4.37
C4	1.0504(5)	0.3917(4)	0.7817(9)	4.51
C5	1.2416(5)	0.3784(5)	0.8182(10)	5.55
C6	1.2529(4)	0.1781(4)	0.8881(8)	3.74
C7	1.2743(7)	0.1014(5)	0.9711(15)	9.72
C8	1.1958(7)	0.0614(4)	1.0770(11)	7.13
C9	1.1829(6)	0.1173(4)	1.3876(9)	5.51
C10	1.0289(6)	0.0644(5)	1.2403(12)	6.56

TABELLE 9. Atomparameter für 14

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ga	0.24208(3)	0.22131(1)	0.14963(1)	1.28
Cl	0.0184(1)	0.2994(1)	0.12259(3)	1.77
N1	0.3453(2)	0.3889(2)	0.0754(1)	1.67
N2	0.1422(2)	0.0625(2)	0.2223(1)	1.87
C11	0.3193(3)	0.3442(2)	0.2229(1)	1.53
C12	0.3450(3)	0.3212(3)	0.2961(1)	1.86
C13	0.3785(3)	0.4234(3)	0.3433(2)	2.18
C14	0.3858(3)	0.5510(3)	0.3186(2)	1.91
C15	0.3646(3)	0.5772(3)	0.2462(2)	1.92
C16	0.3328(3)	0.4749(2)	0.1987(1)	1.57
C17	0.3080(3)	0.5035(3)	0.1203(2)	1.79
C18	0.2873(3)	0.4063(3)	0.0024(1)	2.34
C19	0.5041(3)	0.3761(3)	0.0715(1)	2.11
C21	0.2664(3)	0.0653(2)	0.0866(1)	1.53
C22	0.3540(3)	0.0504(3)	0.0263(1)	1.88
C23	0.3511(4)	–0.0645(3)	–0.0148(2)	2.60
C24	0.2603(5)	–0.1652(2)	0.0038(1)	2.68
C25	0.1692(4)	–0.1528(3)	0.0630(2)	2.36
C26	0.1723(3)	–0.0379(2)	0.1038(1)	1.73
C27	0.0718(3)	–0.0203(3)	0.1668(1)	1.90
C28	0.2534(4)	–0.0179(2)	0.2591(1)	2.50
C29	0.0354(3)	0.1101(3)	0.2750(1)	2.60

TABELLE 10. Atomparameter für 17

Atom	x	y	z	B _{eq}
Ga	0.08698(4)	0.29019(5)	0.10696(5)	1.54
N1	-0.1308(3)	0.2318(2)	-0.1133(3)	1.72
N2	0.2877(3)	0.3839(2)	0.3234(3)	1.82
N3	0.2486(3)	0.0644(2)	0.6795(3)	1.94
C11	-0.0843(3)	0.3632(2)	0.2168(5)	1.90
C12	-0.2359(4)	0.3246(3)	0.1369(5)	2.80
C13	-0.2658(4)	0.3003(2)	-0.0720(5)	2.47
C14	-0.1363(4)	0.2310(3)	-0.3112(5)	2.65
C15	-0.1343(4)	0.1366(2)	-0.0780(6)	2.86
C21	0.1510(3)	0.3431(2)	-0.0832(4)	1.77
C22	0.3056(4)	0.3786(2)	0.0016(5)	2.05
C23	0.3032(3)	0.4387(2)	0.1830(4)	1.95
C24	0.4413(4)	0.3262(3)	0.4114(5)	2.58
C25	0.2304(4)	0.4474(3)	0.4685(5)	2.85
C31	0.2049(4)	0.1684(2)	0.2189(4)	1.81
C32	0.1760(4)	0.1613(2)	0.4047(4)	1.85
C33	0.2453(4)	0.0649(2)	0.4835(4)	1.97
C34	0.3828(4)	0.1019(2)	0.8024(5)	2.47
C35	0.2574(5)	-0.0299(3)	0.7265(6)	3.29

gelöst in 50 ml THF und 2.64 g (15 mmol) GaCl₃, vorgelegt in 50 ml THF. Ausbeute: 3.83 g (69%) farblose, ölige Flüssigkeit; Sdp.: 108% C/1 Pa. Anal.

TABELLE 11. Atomparameter für 19

Atom	x	y	z	B _{eq}
Ga	0.1551(1)	0.4158(1)	0.74540(4)	1.64
N1	0.2134(4)	0.5693(4)	0.8992(2)	1.59
N2	0.1404(4)	0.2823(4)	0.5984(2)	1.77
N3	-0.1192(4)	0.0813(4)	0.7371(3)	2.45
C11	0.2525(4)	0.2887(4)	0.8323(3)	1.54
C12	0.3224(5)	0.1695(5)	0.8106(3)	1.86
C13	0.3647(5)	0.0772(5)	0.8774(3)	2.35
C14	0.3395(5)	0.1018(5)	0.9682(4)	2.76
C15	0.2773(5)	0.2245(5)	0.9933(3)	2.27
C16	0.2360(5)	0.3167(4)	0.9269(3)	1.72
C17	0.1692(5)	0.4495(5)	0.9548(3)	1.94
C18	0.3731(5)	0.6204(5)	0.9258(3)	2.18
C19	0.1291(6)	0.6878(5)	0.9189(3)	2.13
C21	0.2559(4)	0.5627(4)	0.6725(3)	1.56
C22	0.2855(5)	0.7109(5)	0.6970(3)	1.86
C23	0.3543(5)	0.8055(5)	0.6394(3)	2.28
C24	0.3908(5)	0.7534(5)	0.5558(3)	2.35
C25	0.3595(5)	0.6073(5)	0.5286(3)	2.11
C26	0.2953(4)	0.5135(4)	0.5868(3)	1.60
C27	0.2698(5)	0.3540(5)	0.5595(3)	2.19
C28	0.0017(5)	0.3163(5)	0.5462(3)	2.29
C29	0.1370(6)	0.1238(5)	0.5865(4)	2.58
C31	-0.0614(4)	0.4291(4)	0.7477(3)	1.58
C32	-0.1099(5)	0.5545(5)	0.7166(3)	1.87
C33	-0.2553(5)	0.5851(5)	0.7180(3)	2.39
C34	-0.3570(5)	0.4864(6)	0.7521(3)	2.64
C35	-0.3128(5)	0.3610(5)	0.7827(3)	2.25
C36	-0.1678(4)	0.3294(4)	0.7807(3)	1.76
C37	-0.1298(5)	0.1874(5)	0.8142(3)	2.19
C38	-0.2630(7)	0.0346(7)	0.6830(4)	3.49
C39	-0.0578(7)	-0.0417(6)	0.7751(5)	3.43

TABELLE 12. Atomparameter für 20

Atom	x	y	z	B _{eq}
In	0.0	0.1082(1)	0.25	5.15
O1	0.0746(5)	0.1095(9)	0.4229(7)	5.68
C11	0.1235(9)	0.0030(16)	0.4768(12)	8.02
C12	0.1884(9)	0.0679(16)	0.5602(12)	7.10
C13	0.1560(8)	0.1956(17)	0.5812(11)	6.41
C14	0.0926(10)	0.2312(16)	0.4841(11)	7.42
C1	0.0	-0.1124(18)	0.25	5.10
C2	0.0	-0.2405(18)	0.25	5.93
C3	0.0	-0.3812(22)	0.25	5.49
F31	-0.0136(14)	-0.4313(15)	0.3434(13)	10.69
F32	-0.0856(12)	-0.4327(19)	0.2018(14)	7.29
F33	-0.0318(18)	-0.4501(26)	0.1970(30)	10.30
C4	0.0933(7)	0.2185(12)	0.2106(9)	4.58
C5	0.1407(7)	0.2794(13)	0.1764(9)	4.56
C6	0.1953(8)	0.3537(16)	0.1331(11)	5.89
F61	0.2259(6)	0.4681(10)	0.1815(7)	7.94
F62	0.1642(6)	0.3858(14)	0.0353(7)	10.50
F63	0.2626(6)	0.2798(11)	0.1368(9)	13.81

Gef.: C, 58.44; H, 11.36; N, 11.55; Ga, 19.41; C₁₈H₄₂GaN₃ (18) ber.: C, 58.39; H, 11.43; N, 11.34; Ga, 18.82%. ¹H-NMR (C₆D₆, 80 MHz): 2.05 (s, 18H, NCH₃), 1.95–1.50 (m, 9H, NCH₂CH), 0.99 (d, 9H, CHCH₃), 0.60–(-0.15) (m, 6H, GaCH₃) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 20.15 MHz, ³J-DEPT): 71.20 (s, NCH₂), 46.88 (s, NCH₃), 31.13 (s, CH), 24.21 (s, CHCH₃), 21.34 (s, GaCH₂) ppm. MS (EI, 60°C, m/z (%)): * Galliumisotopenmuster: 269* (100) [M – C₆H₁₄N]⁺, 170* [M – 2(C₆H₁₄N)]⁺, 100 (18.4) [C₆H₁₄N]⁺, 69* (6.9) [Ga]⁺, 58 (58.7) [C₃H₈N]⁺.

4.23. Tris-{[2-(dimethylamino)methyl]phenyl}gallium (19)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.21 aus 8.46 g (60 mmol) in 150 ml THF gelöstem [2-(Dimethylamino)methyl]phenyllithium und 3.52 g (20 mmol) Galliumtrichlorid, gelöst in 50 ml THF bei 0°C. Nach 10 Std Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittel abgezogen und der Rückstand in 50 ml Diethylether aufgenommen. Nach Abtrennen des verbleibenden Rückstandes und Abkühlen auf -30°C fallen farblose Kristalle aus. Ausbeute: 4.44 g (47%); Schmp.: 101–102°C. Anal. gef.: C, 68.73; H, 7.70; N, 9.95. C₂₇H₃₆GaN₃ (19) ber.: C, 68.66; H, 7.68; N, 9.89%. ¹H-NMR (C₆D₆, 80 MHz): 7.75–6.80 (m, 12H, Ph), 3.32 (s, 6H, NCH₂), 1.87 (s, 18H, NCH₃) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 20.15 MHz, ³J-DEPT): 150.84 (s, br, GaC), 146.15 (s, CH₂C), 137.67, 127.44, 126.87, 126.16 (Ph-C), 67.12 (s, NCH₂), 45.92 (s, NCH₃) ppm. MS (EI, 100°C, m/z (%)): * Galliumisotopenmuster: 337* (100) [M – C₆H₄CH₂NMe₂]⁺, 321* (36.2) [M – C₆H₄CH₂NMe]⁺, 278* (6.3) [M – C₆H₄(CH₂NMe₂)₂]⁺, 204* (3.3) [M – (C₆H₄CH₂NMe₂)₂]⁺, 134

TABELLE 13. Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von 1, 4a, 14, 17, 19 und 20

	1	4a	14	17	19	20
Bruttoformel	$C_{10}H_{24}N_2GaCl$	$C_{10}H_{24}N_2In$	$C_{18}H_{24}N_2GaCl$	$C_{15}H_{36}N_3Ga$	$C_{27}H_{36}N_3Ga$	$C_{17}H_{16}F_9O_2In$
Formelmass, [g mol ⁻¹]	277.49	414.04	373.57	328.19	472.32	538.12
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_2,2_1(Nr.18)$	$P2_1/n(Nr.14)$	$P2_2,2_1(Nr.19)$	$P\bar{1}(Nr.2)$	$P\bar{1}(Nr.2)$	$C2/c(Nr.15)$
a , [pm]	638.7(1)	1226.2(2)	928.9(4)	902.7(2)	916.1(2)	1707.6(3)
b , [pm]	983.2(3)	1734.1(3)	1016.5(3)	1458.6(2)	936.9(1)	963.9(1)
c , [pm]	1089.7(3)	706.9(1)	1861.2(5)	751.6(2)	1447.6(2)	1348.2(2)
α , [°]		90.17(2)		97.86(1)	93.75(1)	
β , [°]				107.40(1)	97.10(2)	
γ , [°]				76.71(1)	97.18(1)	
V , [pm ³]	684.4(3) · 10 ⁶	1503.2(4) · 10 ⁶	1757(1) · 10 ⁶	916.7(3) · 10 ⁶	1219.1(3) · 10 ⁶	2118(4) · 10 ⁶
Z	2	4	4	2	2	4
ρ_{calc} , [g cm ⁻³]	1.346	1.71	1.412	1.19	1.26	1.69
μ , [cm ⁻¹]	21.81	33.48	17.12	15.02	11.32	11.9
$F(000)$	262	800	776	356	372	1056
Kristallabmessungen, [mm ³]	$0.60 \times 0.20 \times 0.25$	$0.24 \times 0.29 \times 0.19$	$0.20 \times 0.40 \times 0.45$	$0.37 \times 0.25 \times 0.20$	$0.40 \times 0.20 \times 0.30$	$0.10 \times 0.10 \times 0.10$
Meßtemperatur [K]	$1 \leq 2\theta \leq 50$	$1 \leq 2\theta \leq 53$	$1 \leq 2\theta \leq 59$	$1 \leq 2\theta \leq 50$	$1 \leq 2\theta \leq 45$	$1 \leq 2\theta \leq 50$
Meßbereich, [°]	$-8/0/0/12.0/14$	$-15/15.0/21.0/8$	$0/12.0/14.0/25$	$-10/10, -16/16, 0/8$	$-9/9, -10/10, 0/15$	$-20/20, 0/11, 0/16$
h, k, l -Grenzen	ω -2 θ	θ -2 θ	ω -2 θ	ω -2 θ	ω -2 θ	ω -2 θ
Scan-Methode	2906	4214	5401	3120	3992	1880
gemessene Reflexe	1450	3262	3965	2605	3410	1794
unabhängige Reflexe	1331 $I \geq 4\sigma(I)$	2691 $I \geq 4\sigma(I)$	3965 $I \geq 4\sigma(I)$	2408 $I \geq 4\sigma(I)$	2491 $I \geq 4\sigma(I)$	1501 $I \geq 4\sigma(I)$
zur Verfeinerung benutzt I						
Korrektur (DIRABS: min. und max. Korrekturfaktor)	0.933/1.086	0.672/1.202	keine	0.909/1.089	0.875/1.083	0.688/1.561
Decay, [%]; entspr. Korrektur shift/esd(max)	≤ 3.8 0.04	≤ 2.5 0.001	≤ 1 /keine -0.001	≤ 2.6 -0.001	≤ 1 /keine 0.001	≤ 6.5 -0.03
R bzw. R_w	0.032/0.035	0.036/0.029	0.023/0.027	0.028/0.031	0.033/0.037	0.064
Parameterzahl	113	139	295	316	419	146
Restelektronendichte, e[pm ⁻³]	1.25/-0.75	0.95/-1.00	0.63/-0.51	0.43/-0.58	0.29/-0.28	0.94/-1.75

* $R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$ und $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$

(23.9) $[C_6H_4CH_2NMe_2]^+$, 90 (19.3) $[C_6H_4CH_2]^+$, 69* (31.2) $[Ga]^+$, 58 (50.6) $[C_3H_8N]^+$.

4.24. Bis(tetrahydrofuran)-tris(3,3,3-trifluoropropinyl)indium (20)

7.6 g (81 mmol) 3,3,3-Trifluoropropin werden in 100 ml THF bei $-78^\circ C$ einkondensiert und unter Rühren tropfenweise mit 51 ml (81 mmol) Butyllithium (1.6 mol l^{-1} in Hexan) versetzt, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Nach Erwärmen auf $0^\circ C$ wird tropfenweise eine Lösung von 5.9 g (27 mmol) Indiumtrichlorid in 50 ml THF zugegeben, wobei Entfärbung eintritt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in Pentan aufgenommen und vom ausgefallenen Lithiumchlorid dekantiert. Entfernen des Pentans im Vakuum und nachfolgende Umkristallisation aus Cyclohexan hinterläßt das farblose, mikrokristalline Produkt. Ausbeute: 13.2 g (91%) Schmp.: $81^\circ C$. Anal. gef.: C, 37.45; H, 2.85. $C_{17}H_{16}F_9InO_2$ (20) ber.: C, 37.94; H, 3.00%. 1H -NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): 1.73 (m, 8H, CH_2), 3.57 (m, 8H, OCH_2) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 67.89 MHz): 112.5 (q, CF_3 , $^1J(^{19}F-^{13}C) = 257 \text{ Hz}$), 101.9 (s, $InC\equiv C$), 93.1 (q, $C-CF_3$, $^2J(^{19}F-^{13}C) = 49 \text{ Hz}$), 68.5 (OCH_2), 25.5 (CH_2) ppm. MS (EI, $20^\circ C$, m/z (%)): 447 (4) $[C_{14}H_{18}F_6InO_2]^+$, 375 (10) $[C_{10}H_{10}F_6InO]^+$, 301 (8) $[C_6F_6In]^+$, 280 (25) $[C_9F_9H]^+$, 208 (22) $[C_3F_3In]^+$, 186 (7) $[C_6F_6]^+$, 115 (75) $[In]^+$, 93 (7) $[C_3F_7]^+$, 72 (72) $[C_4H_8O]^+$, 71 (100) $[C_4H_7O]^+$.

4.25. Röntgenstrukturanalysen von 1, 4a, 14, 17, 19 und 20

Geeignete Einkristalle von 1, 4a, 14, 17, 19 und 20 wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD-4 Diffraktometer (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$), ausgerüstet mit einer Tieftemperaturanlage vermessen. Die jeweiligen Zellparameter wurden durch Kleinste-Fehlerquadrat-Anpassung an die 2θ -Werte von 25 Reflexen im Bereich $8^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ bestimmt. Eine merkliche, mittlere Intensitätsabnahme der detektierten Intensitäts-Checkreflexe während des Meßvorgangs machte, außer bei 4a und 19, eine entsprechende Korrektur des Datensatzes erforderlich [37]. Die gewonnenen Meßdaten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen [37,38]; die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [39]. Sämtliche Strukturen wurden mit Hilfe von Patterson-Methoden mit SHELXS86 [40] gelöst; anschließend berechnete Fourier- und Differenz-fourier-Synthesen mit SHELX76 [41] ergänzten das Strukturmodell. In Verbindung 1 und 20 liegen die Atome Ga und Cl bzw. In und C1–C3 auf einer kristallographisch zweizähligen Drehachse, die das jeweilige

Molekül halbiert. Alle anderen Atompositionen in den untersuchten Molekülen befinden sich auf allgemeinen Lagen. Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome erfolgte anisotrop, die der zugehörigen Wasserstoffatome isotrop, im Fall von 4a und 20 wurden die Wasserstoffpositionen mit konstantem, isotropen Temperaturfaktor ($U_{iso} = 0.08 \text{ \AA}^2$, $d_{C-H} = 95 \text{ pm}$) dem Strukturmodell beigelegt. Anschließend wurde, mit Ausnahme von 14, eine empirische Absorptionskorrektur DIFABS [42] durchgeführt. Die Atomformfaktoren der Neutralatome sind den Auflistungen von Cromer und Mann [43], für Wasserstoff von Stewart et al. [44] entnommen. Die Atomparameter für 1, 4a, 14, 17, 19 und 20 sind in den Tabellen 7–12, die Kristalldaten und Einzelheiten zu den Datensammlungen, Strukturösungen und -verfeinerungen der Verbindungen sind in Tabelle 13 aufgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-XXXXX, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderungsnummer 01 BT 107), der Fa. E. Merck (Darmstadt) und dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs *Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen* (Doktorandenstipendium für T.D.S.) finanziell unterstützt.

Literatur

- 1 S.J. Rettig, A. Storr und J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 58.
- 2 E.C. Onyiriuka, S.J. Rettig, A. Storr und J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 65 (1987) 782.
- 3 H. Schumann, O. Just, T.D. Seuß und R. Weimann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 4 H. Schumann, U. Hartmann, A. Dietrich und J. Pickardt, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1119; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 27 (1988) 1077.
- 5 H. Schumann, U. Hartmann und W. Wassermann, *Polyhedron*, 9 (1990) 353.
- 6 H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, A. Dietrich, F.H. Görlitz, L. Pohl und M. Hostalek, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 2093.
- 7 L. Pohl, M. Hostalek, H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, A. Brauers, G.K. Regel, R. Hövel, P. Balk und F. Scholz, *J. Cryst. Growth*, 107 (1990) 309.
- 8 H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, O. Just, A. Dietrich, L. Pohl, M. Hostalek und M. Lokai, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1113.
- 9 H. Schumann, F.H. Görlitz, T.D. Seuß und W. Wassermann, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 3.

- 10 H. Schumann, T.D. Seuß und H. Hemling, *Eur. J. Solid State, Inorg. Chem.*, 29 (1992) 81.
- 11 H. Schumann, O. Just, T. Seuß, F.H. Görlitz und R. Weimann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 12 K.H. Thiele, E. Langguth und G.E. Müller, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 462 (1980) 152.
- 13 C.K. Johnson, *ORTEP II Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1976.
- 14 L. Krause und J.A. Morrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 671.
- 15 H. Lange und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, 26 (1984) 1.
- 16 H. Lange und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, 27 (1985) 309.
- 17 D. Naumann und W. Tyrre, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 323.
- 18 E. Langguth und K.H. Thiele, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 530 (1985) 69.
- 19 T.D. Seuß, *Dissertation*, TU Berlin, 1992.
- 20 A.C. Cope und R.N. Gourley, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 527.
- 21 L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) C6.
- 22 *Synthese und Röntgenstrukturanalyse von **14** und **19** wurden unabhängig von unseren Arbeiten soeben publiziert. Die Strukturdaten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit unseren Daten überein: De Anna K. Coggin, P.E. Fanwick und M.A. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 1127.
- 23 R.B. Hallock, W.E. Hunter, J.L. Atwood und O.T. Beachley, *Organometallics*, 4 (1985) 547.
- 24 H. Schmidbaur, S. Lautenschläger und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 25.
- 25 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441.
- 26 L.M. Golubinskaya, A.V. Golubinskii, V.S. Mastryukov, L.V. Vilkov und V.I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.*, 117 (1976) C4.
- 27 S.J. Rettig, A. Storr und J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 58.
- 28 A.T. McPhail, R.W. Miller, C.G. Pitt, G. Gupta und S.C. Srivastava, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1657.
- 29 S.J. Rettig, A. Storr, J. Trotter und K. Uhrich, *Can. J. Chem.*, 62 (1984) 2783.
- 30 E.C. Onyiriuka, S.J. Rettig, A. Storr und J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 65 (1987) 782.
- 31 A.H. Cowley, R.A. Jones, M.A. Mardones, J. Ruiz, J.L. Atwood und S.g. Bott, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1150; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 29 (1990) 1150.
- 32 U. Kynast, B.W. Skelton, A.H. White, M.J. Henderson und C.L. Raston, *J. Organomet. Chem.*, 384 (1990) C1.
- 33 B. Lee, W.t. Pennington und G.H. Robinson, *Organometallics*, 9 (1990) 1709.
- 34 J.F. Malone und W.S. McDonald, *J. Chem. Soc., A* (1970) 3363.
- 35 H. Behrens, M. Moll, E. Sixtus und G. Thiele, *Z. Naturforsch.*, 32b (1977) 1109.
- 36 W. Fries, W. Schwarz, H.D. Hausen und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 159 (1978) 373.
- 37 B.A. Frenz, *SDF-Plus Structure Determination Package*, Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, 1985.
- 38 *XTL*, Datenreduktionsprogramm, Nicolet, Madison, 1987.
- 39 D.T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 40 G.M. Sheldrick, *SHELX86 Programm for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.
- 41 G.M. Sheldrick, *SHELX76 Program for Structure Determination*, University of Cambridge, 1976.
- 42 N. Walker und D. Stewart, *DIFABS*, Acta Crystallogr., A39 (1983) 158.
- 43 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, A24 (1968) 321.
- 44 R.F.D. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.