

Intramolekular stabilisierte Galla- und Indacyclohexane, -cyclopentane und -cyclopentene; Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_2)_5\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$, $(\text{CH}_2)_5\text{GaCH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{In}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$

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

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

(Eingegangen den 7. Juni 1993)

Abstract

The intramolecularly stabilized metallacyclic organogallium and organoindium compounds $(\text{CH}_2)_n\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{NR}_2$ (2, 3, 4, 7) and $(\text{CH}_2)_n\text{GaCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{NMe}_2$ (5, 6) have been synthesized from GaCl_3 or InCl_3 and (3-dimethylamino)propyl lithium, (3-diethylamino)propyl lithium or (3-dimethylamino)-2-methylpropyl lithium, and $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_n\text{MgBr}$ ($n = 4, 5$). $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{InBr}$ reacts with (3-dimethylamino)propyl lithium yielding $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{In}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ (8), and $\text{CH}_2\text{CMe}=\text{CMeCH}_2\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ (10) was made from $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCH}_2\text{CMe}=\text{CMeCH}_2$ and $\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$. The ^1H , ^{13}C NMR and mass spectra of the new compounds, as well as the X-ray crystal structure analyses of 4, 6, and 8 are discussed.

Zusammenfassung

Die intramolekular stabilisierten metallacyclischen Organogallium- und Organoindium-Verbindungen $(\text{CH}_2)_n\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{NR}_2$ (2, 3, 4, 7) und $(\text{CH}_2)_n\text{GaCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{NMe}_2$ (5, 6) wurden aus GaCl_3 bzw. InCl_3 und (3-Dimethylamino)propyllithium, (3-Diethylamino)propyllithium bzw. (3-Dimethylamino)-2-methylpropyllithium und $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_n\text{MgBr}$ ($n = 4, 5$) synthetisiert. $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{InBr}$ reagiert mit (3-Dimethylamino)propyllithium unter Bildung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{In}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ (8), während $\text{CH}_2\text{CMe}=\text{CMeCH}_2\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ (10) durch Umsetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCH}_2\text{CMe}=\text{CMeCH}_2$ mit $\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ erhalten wurde. Die ^1H -, ^{13}C -NMR und Massenspektren der neuen Verbindungen sowie die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von 4, 6 und 8 werden diskutiert.

Key words: Gallium; Indium; Cyclohexane; Cyclopentane; Cyclopentene; Zirconium

1. Einleitung

Durch das Konzept der intramolekularen Basenstabilisierung gelang es, von Haus aus gegen Luftsauerstoff und Wasser unbeständige Organoaluminium-, Organogallium- und Organoindiumverbindungen so zu variieren, daß ihr Einsatz als Ausgangsverbindungen zur Herstellung von III/V-Halbleiterschichten mit Hilfe der Gasphasenepitaxie den heute verlangten ökologischen Anforderungen weitgehend entgegenkommt [1–7]. Um mit den bisher in der Technik eingesetzten einfachen Trialkylen von Aluminium, Gallium

und Indium konkurrieren zu können, sollten alternative Aluminium-, Gallium- und Indium-Precursor nicht nur Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck darstellen, sondern zudem noch Eigenschaften wie geringe Toxizität, Haltbarkeit und Lagerfähigkeit unter Normalbedingungen aufweisen. Erste Erfolge in dieser Richtung konnten u.a. mit DADI, dem (3-Dimethylamino)propyl-dimethylindium und mit dem Metallacyclus (3-Dimethylamino)propylgallacyclohexan erzielt werden [4].

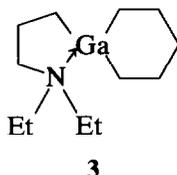
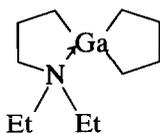
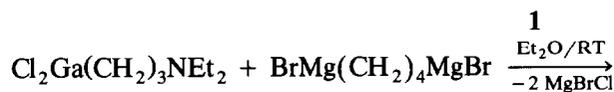
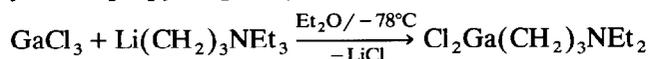
Auf der Suche nach noch besseren Gallium- und Indium-Precursoren für die Gasphasenepitaxie haben wir weitere intramolekular basenstabilisierte metallacyclische Organogallium- und Organoindiumverbindungen synthetisiert und diese spektroskopisch und in drei

Correspondence to: Prof. Dr. H. Schumann.

repräsentativen Fällen auch durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

2. Synthese und Eigenschaften

Galliumtrichlorid reagiert bei -78°C in Diethylether mit der äquivalenten Menge von zuvor aus (3-Diethylamino)propylchlorid und Lithium gewonnenem (3-Diethylamino)propyllithium [8] unter Bildung von (3-Diethylamino)propylgalliumdichlorid (1). Dieses bildet mit den Digignardreagentien von 1,4-Dibrombutan und 1,5-Dibrompentan 1-[(3-Diethylamino)propyl]-1-gallacyclopentan (2) bzw. 1-[(3-Diethylamino)propyl]-1-gallacyclohexan (3).



Die Synthesen von 2 und 3 können ausgehend von Galliumtrichlorid ohne nennenswerte Einbußen als "Eintopfreaktion" geführt werden. Wiederholte Versuche zeigten aber, daß die Ausbeute für 2 nicht über 77% gesteigert werden konnte. Das Gallacyclopentan 2 ist im Gegensatz zu seinem Dimethylamin-Analogen $(\text{CH}_2)_4\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ [5] nicht flüssig, sondern ein farbloser Feststoff. Das Gallacyclohexan 3 ist dagegen wie $(\text{CH}_2)_5\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ (4) [5], sein Dimethylamin-Analogen bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit. Beide Verbindungen lassen sich durch wiederholte Destillation zu dem für den Einsatz in der Gasphasenepitaxie nötigen Reinheitsgrad aufbereiten. Frisch dargestellt sind es Monomere, wie die an den bei tiefen Temperaturen gewonnenen Einkristallen von 4 durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) zeigt, und worauf auch die Massenspektren schließen lassen. Während in den Massenspektren keinerlei Hinweise auf die Existenz von Dimeren oder höheren Aggre-

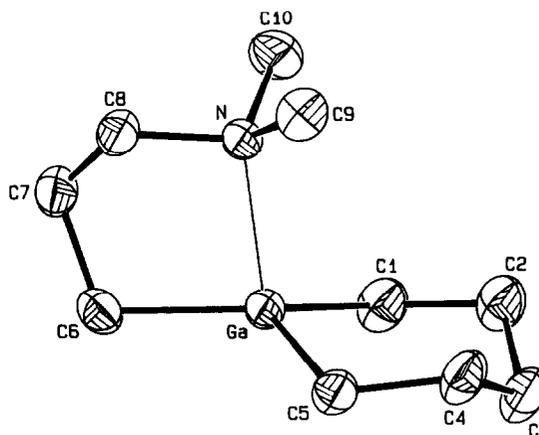
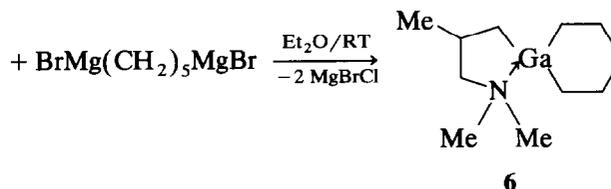
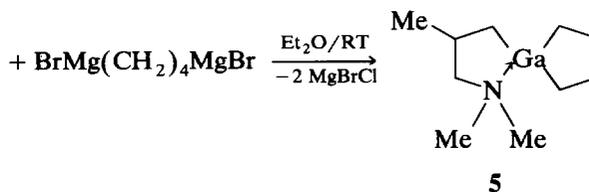


Abb. 1. ORTEP-Darstellung [10] von 4 mit dem angewandten Nummerierungsschema.

gaten zu finden sind, beobachtet man bei längerem Lagern von 3 bzw. 4, wie übrigens auch von $(\text{CH}_2)_4\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ [5], eine merkbare Erhöhung der Viskosität, was auf Assoziationsvorgänge zurückgeführt werden kann. Dafür spricht auch, daß Dampfdruckmessungen, die im Rahmen von Epitaxie-Untersuchungen mit 4 durchgeführt wurden, höhere Dampfdruckwerte für frisch vorbereitetes 4 (30 Pa/15°C [9]) zeigten als die älteren, länger gelagerten Proben (0.2 Pa/20°C [4]). Kernresonanzuntersuchungen zwischen -80°C und $+20^\circ\text{C}$ konnten bisher noch nicht zur Klärung dieses Phänomens beitragen.

[3-(Dimethylamino)-2-methylpropyl]galliumdichlorid [5] reagiert unter den gleichen Bedingungen mit $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_n\text{MgBr}$ ($n = 4, 5$) unter Bildung der chiralen Gallacycloalkane 1-[(3-Dimethylamino)-2-methylpropyl]-1-gallacyclopentan (5) und 1-[(3-Dimethylamino)-2-methylpropyl]-1-gallacyclohexan (6) [5], die beide, wie aus den Kernresonanzspektren zu ersehen ist, als Racemate anfallen.



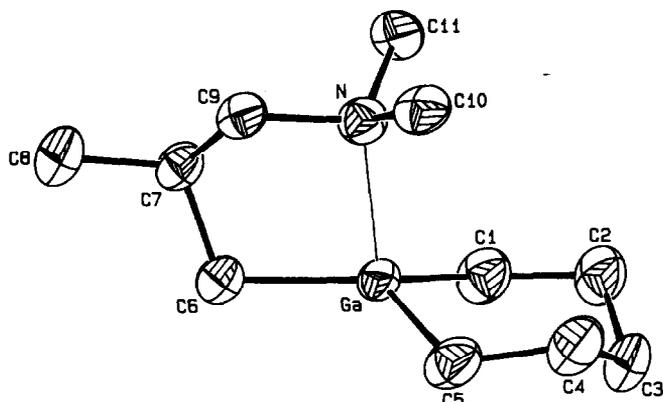
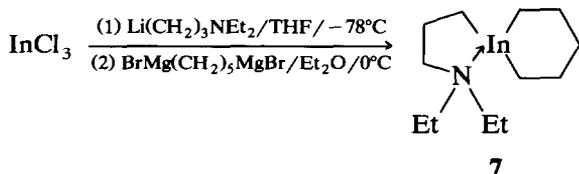


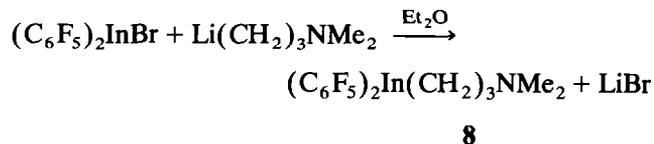
Abb. 2. ORTEP-Darstellung [10] von **6** mit dem angewandten Nummerierungsschema.

5 und **6** fallen als farblose, viskose, an trockener Luft stabile Flüssigkeiten an. Auch bei diesen Verbindungen konnten massenspektroskopisch keine Dimerisierungen oder Oligomerisierungen nachgewiesen werden. Trotz seiner Viskosität beträgt der Dampfdruck von **6** 220 Pa bei 15°C [9]. Aus diesem hochviskosen Öl sublimieren bei Pa im Laufe mehrerer Tage farblose Kristalle an einen auf -78°C gekühlten Finger. Eine bei 150 K durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß in diesen schon oberhalb von -20°C schmelzenden Kristallen **6** monomer vorliegt (Abb. 2).

Das zur Synthese analoger Indacyclopentane oder Indacyclohexane als Ausgangsmaterial benötigte (3-Dimethylamino)propylindiumdichlorid kann durch stöchiometrische Umsetzung von Indiumtrichlorid mit (3-Dimethylamino)propyllithium oder mit der entsprechenden Grignardverbindung nicht erhalten werden. Die ausgeprägte Tendenz des Indiums zur Ausbildung der Koordinationszahl fünf führt zur doppelten Alkylierung unter Bildung von Bis[(3-dimethylamino)propyl]indiumchlorid. Dieses läßt sich auch nicht mit weiterem Indiumtrichlorid zum $\text{Cl}_2\text{In}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ komproportionieren [11]. Setzt man jedoch in einer "Eintopfreaktion" Indiumtrichlorid zunächst bei -78°C mit stöchiometrischen Mengen von (3-Dimethylamino)propyllithium und anschließend mit dem Digignardreagenz von 1,5-Dibrompentan bei 0°C in THF um, so gelingt es, das gewünschte 1-[(3-Dimethylamino)propyl]-1-Indacyclohexan (**7**) in allerdings nur mäßigen Ausbeuten als hochviskose Flüssigkeit zu isolieren:

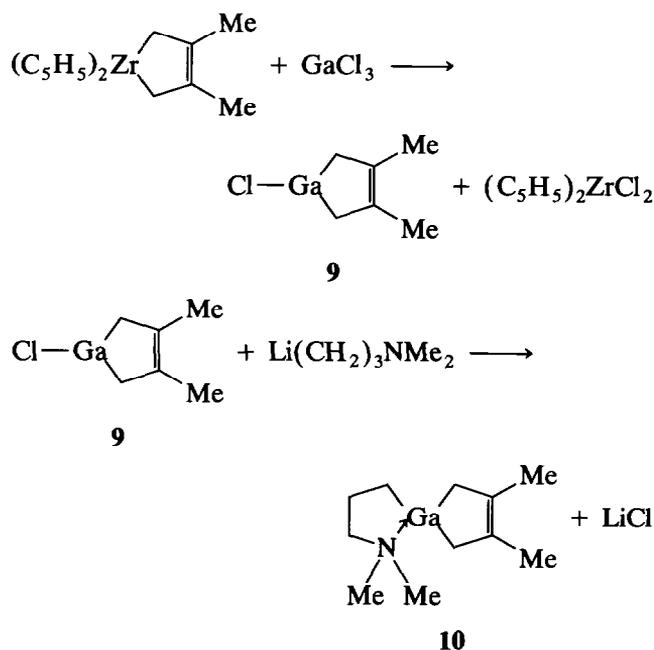


Bis(pentafluorophenyl)indiumbromid [12] reagiert in Diethylether bei -78°C mit (3-Dimethylamino)propyllithium unter Bildung von [(3-Dimethylamino)propyl]-bis(pentafluorophenyl)indium (**8**), das als farbloser, luftstabiler Feststoff in 80% Ausbeute isoliert wird.



Die in allen gängigen organischen Lösemitteln gut lösliche Substanz kann ohne Zersetzung sublimiert werden. Die Röntgenstrukturanalyse der aus Pentan gezogenen Einkristalle (Abb. 3) zeigt für **8** die erwartete intramolekulare Koordination des Aminstickstoffatoms sowie die intermolekulare Koordination eines Fluoratoms eines C_6F_5 -Liganden aus einem Nachbarmolekül innerhalb der Elementarzelle zum Indium; die daraus resultierende Koordinationszahl fünf für das Indium erklärt die Beständigkeit der Verbindung.

Das aus Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Butyllithium und 2,3-Dimethylbutadien in THF einfach zugängliche Bis(cyclopentadienyl)-3,4-dimethyl-3-zirkonocen [13,14] reagiert mit Galliumtrichlorid unter Bildung von 1-Chlor-3,4-dimethyl-3-gallolen (**9**), das bei 0°C mit (3-Dimethylamino)propyllithium unter Bildung von farblosem 1-[(3-Dimethylamino)propyl]-3,4-dimethyl-3-gallolen (**10**) reagiert:



10 kann allerdings nur in 20%iger Ausbeute neben vielen Zersetzungsprodukten als farblose Flüssigkeit isoliert werden. Die Reindarstellung entsprechender Aluminium- und Indium-Analoga gelang dagegen nicht.

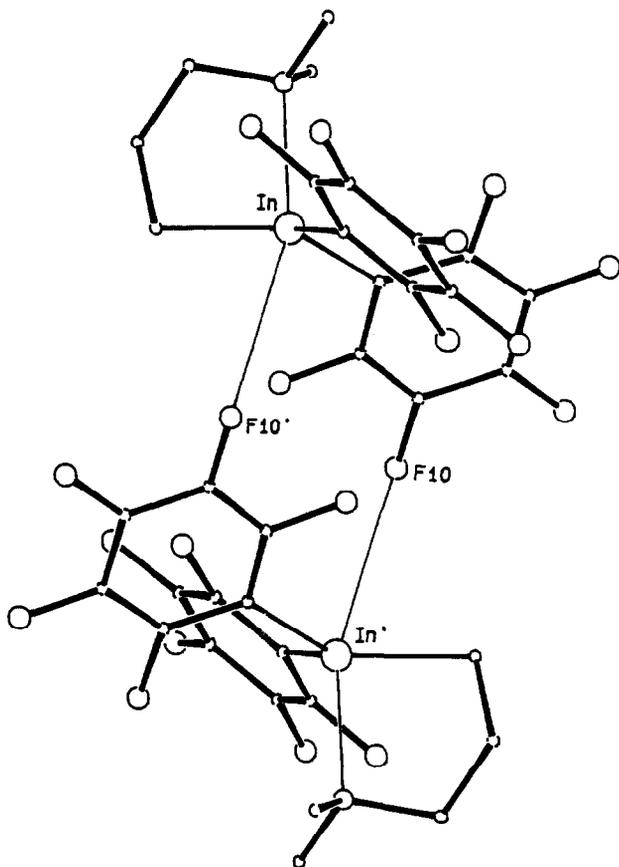


Abb. 3. ORTEP-Darstellung [10] einer dimeren Einheit von 8.

3. Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt 4 (Abb. 1) und 6 (Abb. 2) als Monomere mit Gallium im Zentrum eines verzerrten Tetraeders. Zwei der Tetraederecken werden von Kohlenstoffatomen der Gallacyclohexan-Heterocyclen, die beide in Sesselform vorliegen, besetzt, die beiden anderen durch das jeweilige C6-Atom und den Stickstoff des 3-Dimethylaminopropyl- bzw. (3-Dimethylamino)-2-methylpropyl-Liganden. Die daraus resultierenden Fünfringe Ga-C6-C7-C8-N (4) bzw. Ga-C6-C7-C9-N (6) sind nicht planar; sie liegen in der "Envelope"-Konformation vor. Bedingt durch die Fehlordnung treten in 6 beide Modifikationen auf, wobei C7 bzw. C7a mit 37(5) pm bzw. 55(5) pm außerhalb dieses Fünfringes liegen. Das zentrale Gallium liegt dabei 12,09(1) pm (4) bzw. 34,06(3) pm (6) über der imaginären Ebene, die aus den Kohlenstoffatomen C1, C5 und C6 gebildet wird. Die tetraedrische Verzerrung zeigt normale sp^3 -Hybridwinkel für C1-Ga-N ($107,3(1)^\circ$ für 4 bzw. $107,9(1)^\circ$ für 6) und C5-Ga-N ($105,3(1)^\circ$ für 4 bzw. $106,1(1)^\circ$ für 6), nicht jedoch für die deutlich gestauchten Winkel C6-Ga-N ($87,3(1)^\circ$ für 4 bzw. $87,7(1)^\circ$ für 6). Diese

Beobachtung läßt sich leicht dadurch erklären, daß die transannulare Gallium-Stickstoff-Wechselwirkung einer Annäherung an den Idealwert von $109,5^\circ$ entgegenwirkt. Dies sorgt, gemeinsam mit der Ringspannung des Cyclohexanringes, für eine zusätzliche Verzerrung der Anordnung der C-Atome in der Basisebene des Tetraeders, was sich in stark unterschiedlichen Werten für die Bindungswinkel C-Ga-C (zwischen $104,8^\circ$ und $124,1^\circ$) und die Ga-C-Abstände zwischen 196,7 pm und 199,3 pm äußert. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 1 (4) und 2 (6) aufgeführt. Diese Abstände, wie auch die der koordinativen N-Ga-Wechselwirkung, stehen im Einklang mit bekannten Daten aus $\text{Me}_3\text{GaNMe}_3$ [15], $\text{Me}_3\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)$ [16] und $\text{Me}_2\text{GaC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$ [3].

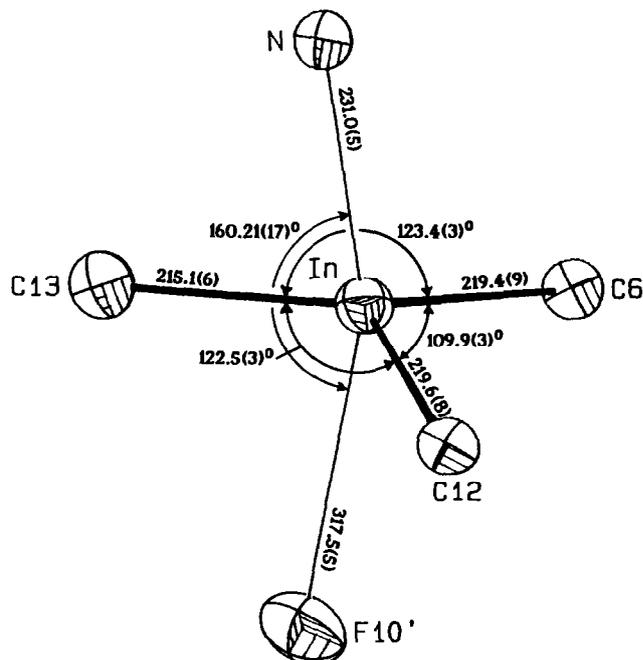
8 liegt im Kristall in Form von Dimeren vor (Abb. 3). Die beiden Indiumatome liegen im Zentrum von verzerrten trigonalen Bipyramiden mit den bindenden Kohlenstoffatomen ihrer beiden Pentafluorophenyl-Gruppen und ihres Dimethylaminopropyl-Restes in equatorialer Position. Axial koordinieren jeweils der Amin-Stickstoff des Dimethylaminopropyl-Liganden und das Fluoratom F10 des Nachbarmoleküls (Abb. 4, 5). Das Indiumatom liegt 28,2(18) pm über der Basisebene C6, C12, C13. Die Strukturgeometrie des Dimethylaminopropyl-Liganden am Indium entspricht der in 4 und 6 mit einer Envelope-Konfiguration der In-C13-C14-C15-N-Gruppierung und einem Winkel N-In-C13 von $84,1(2)^\circ$. Die Ebenen der beiden C_6F_5 -Gruppen sind zur Vermeidung zu enger Kontakte um $68,4^\circ$ gegeneinander verdreht. Diese Anordnung findet sich auch in anderen Bis(pentafluorophenyl)metall-Verbindungen, wie z.B. in $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Zn}(\text{THF})_2$ (65°) [17]. Das begünstigt die intermolekulare koordinative Wechselwirkung der Fluoratome F10 bzw. F10' zum

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ für 4

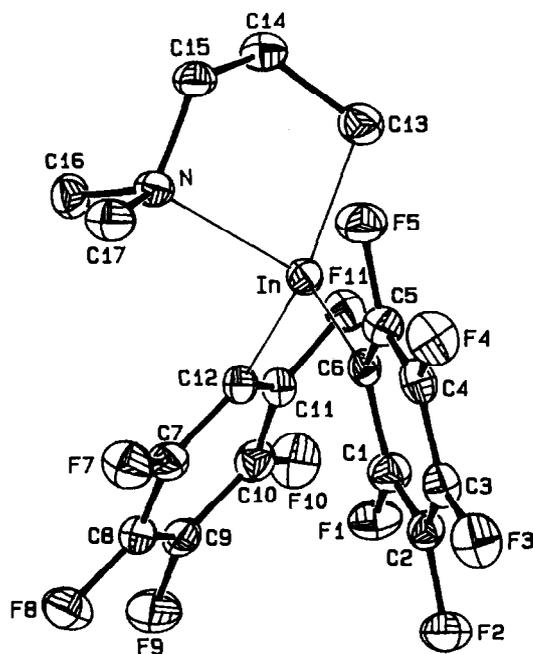
Ga-N	214.8(2)	C1-C2	152.9(4)
Ga-C1	198.9(2)	C2-C3	153.3(4)
Ga-C5	199.0(2)	C3-C4	152.7(4)
Ga-C6	199.3(3)	C4-C5	153.0(4)
N-C8	149.1(3)	C6-C7	152.0(4)
N-C9	147.2(3)	C7-C8	150.8(4)
N-C10	147.3(3)		
C5-Ga-C1	105.7(1)	C4-C5-Ga	111.8(2)
C6-Ga-C1	124.1(1)	C7-C6-Ga	107.1(2)
C6-Ga-C5	122.3(1)	C8-C7-C6	110.2(2)
N-Ga-C1	107.3(1)	N-C8-C7	110.3(2)
N-Ga-C5	105.3(1)	C8-N-Ga	102.4(1)
N-Ga-C6	87.3(1)	C9-N-Ga	113.8(2)
C2-C1-Ga	111.2(2)	C9-N-C8	109.9(2)
C3-C2-C1	114.4(2)	C10-N-Ga	111.7(2)
C4-C3-C2	114.9(2)	C10-N-C8	110.1(2)
C5-C4-C3	115.0(2)	C10-N-C9	108.7(2)

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **6**

Ga–N	215.4(2)	C1–C2	152.3(4)
Ga–C1	197.7(2)	C2–C3	152.2(4)
Ga–C5	196.7(3)	C3–C4	151.9(4)
Ga–C6	198.2(2)	C4–C5	152.9(4)
N–C9	149.4(4)	C6–C7	152.3(3)
N–C10	150.1(5)	C7–C8	148.1(4)
N–C11	141.6(4)	C7–C9	145.8(5)
N–C9a	150.1(4)	C6–C7a	155.4(3)
N–C10a	146.8(5)	C8–C7a	151.7(4)
N–C11a	155.4(4)	C7a–C9a	154.7(5)
C5–Ga–C1	104.8(1)	C7–C6–Ga	107.8(2)
C6–Ga–C1	122.9(1)	C8–C7–C6	116.3(3)
C6–Ga–C5	123.4(1)	C9–C7–C6	111.0(3)
N–Ga–C1	107.9(1)	C9–C7–C8	115.2(3)
N–Ga–C5	106.1(1)	N–C9–C7	113.9(3)
N–Ga–C6	87.7(1)	C9–N–Ga	101.2(1)
C2–C1–Ga	111.7(2)	C10–N–Ga	111.7(1)
C3–C2–C1	114.5(2)	C10–N–C9	106.3(2)
C4–C3–C2	114.1(2)	C11–N–Ga	115.6(2)
C5–C4–C3	114.7(2)	C11–N–C9	115.3(2)
C4–C5–Ga	111.2(2)	C11–N–C10	106.5(2)
C7a–C6–Ga	106.6(2)	C10a–N–C9a	111.6(2)
C9a–C7a–C6	105.7(2)	C11–N–C10	106.5(2)
C9a–C7a–C8	110.0(2)	C11a–N–Ga	111.6(1)
N–C9a–C7a	108.6(2)	C11a–N–C9a	108.8(2)
C9a–N–Ga	101.4(1)	C11a–N–C10a	108.8(2)
C10a–N–Ga	114.4(2)		

Abb. 5. Winkel und Abstände in der verzerrt trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie um das Indiumatom in **8**.

Indiumatom des benachbarten Moleküls. Der Abstand F10–In' von 318.0 pm ist kürzer als die Summe der van der Waals'schen Radien (350 pm [18]). Er ist als

Abb. 4. ORTEP-Darstellung [10] eines Einzelmoleküls von **8** mit dem angewandten Nummerierungsschema.

echte Koordination zu werten und nicht nur als Folge von Packungseffekten aufzufassen. Der Winkel N–In–F10' ist mit $160.21(17)^\circ$ um ca. 20° kleiner als der in einer idealen trigonalen Bipyramide. Die C_6F_5 -Ringe sind im Rahmen der Standardabweichungen planar. Der Sechsring hat jedoch nicht die erwartete Lokalsymmetrie D_{6h} , sondern zeigt eine Streuung der Winkel C–C–C um 120° . Die stärkste Winkelstauchung liegt an den zum Indium gebundenen Kohlenstoff-Atomen C6 und C12 vor. Das wurde auch bei vielen anderen Pentafluorophenyl-Metall-Komplexen, wie z.B. $Sn(C_6F_5)_4$ [19], $C_6F_5AuPPh_3$ [20] oder $(C_6F_5)_2Ni(PMePh_2)_2$ [21], gefunden. Die In–C-Abstände (Tabelle 3) liegen im erwarteten Bereich [22], wobei der Abstand der sp^2 -hybridisierten Phenyl-Kohlenstoffatome zum Indium aufgrund des starken Elektronenzuges des C_6F_5 -Restes größer ist.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig getrockneten und entgasten Lösemitteln sowie in reiner Argonatmosphäre durchgeführt. Die Aufnahme der 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte an Meßgeräten Bruker WP 80 SY (80 bzw. 20.15 MHz) und WH 270 (270 bzw. 67.89 MHz) bei $25^\circ C$. Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Varian MAT-311 mit 70 eV Elektronenstoßenergie durchgeführt. Die Ermitt-

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **8**

In-C6	219.4(9)	C2-C3	137(1)
In-C12	219.6(8)	C3-C4	140(1)
In-C13	215.1(6)	C4-C5	134(1)
In-N	231.0(5)	C5-C6	138(1)
F1-C1	136(1)	C7-C8	135(1)
F2-C2	134.2(7)	C7-C12	139.1(8)
F3-C3	133(1)	C8-C9	138(1)
F4-C4	136(1)	C9-C10	139.9(9)
F5-C5	136.3(7)	C10-C11	135(1)
F7-C7	137.6(9)	C11-C12	138(1)
F8-C8	135.1(6)	C13-C14	153(1)
F9-C9	134(1)	C14-C15	154.7(8)
F10-C10	134.6(9)	C15-N	151.6(7)
F11-C11	136.7(6)	C16-N	145(1)
C1-C2	135(1)	C17-N	148.6(9)
C1-C6	141.3(8)		
C6-In-C12	109.0(3)	C8-C7-C12	124.6(7)
C6-In-C13	123.4(3)	C7-C8-F8	121.1(7)
C6-In-N	107.3(2)	C7-C8-C9	119.2(6)
C12-In-C13	122.5(3)	F8-C8-C9	119.7(7)
C12-In-N	102.5(3)	C8-C9-F9	120.1(6)
C13-In-N	84.1(2)	C8-C9-C10	118.4(8)
F1-C1-C2	117.6(6)	F9-C9-C10	121.5(7)
F1-C1-C6	118.2(9)	C9-C10-F10	118.1(8)
C2-C1-C6	124.1(8)	C9-C10-C11	119.5(7)
C1-C2-F2	122.2(8)	F10-C10-C11	122.3(6)
C1-C2-C3	119.5(6)	C10-C11-F11	116.1(6)
F2-C2-C3	118.3(8)	C10-C11-C12	124.4(6)
C2-C3-F3	121.2(6)	F11-C11-C12	119.4(7)
C2-C3-C4	118.7(9)	In-C12-C7	123.8(6)
F3-C3-C4	120.1(8)	In-C12-C11	121.9(5)
C3-C4-F4	118.1(9)	C7-C12-C11	113.8(7)
C3-C4-C5	119.5(8)	In-C13-C14	106.0(4)
F4-C4-C5	122.4(6)	C13-C14-C15	110.5(7)
C4-C5-F5	117.1(8)	C14-C15-N	110.3(5)
C4-C5-C6	124.5(6)	In-N-C15	101.2(3)
F5-C5-C6	118.3(8)	In-N-C16	110.5(4)
In-C6-C1	122.3(7)	In-N-C17	116.4(5)
In-C6-C5	124.2(5)	C15-N-C16	110.8(7)
C1-C6-C5	113.6(8)	C15-N-C17	108.8(6)
F7-C7-C8	117.8(5)	C16-N-C17	108.9(5)
F7-C7-C12	117.5(7)		
In-F10'	317.5(5)		
N-In-F10'	160.21(17)	C12-In-F10'	38.0(2)
C6-In-F10'	132.6(2)	C13-In-F10'	103.7(3)

F10' wird durch die Symmetrieoperation: $-x, -y, 1-z$ erhalten.

lung der Elementaranalysen erfolgte an einem Gerät des Typs Perkin-Elmer 240C CHN Analyzer.

4.1. (3-Diethylamino)propylgalliumdichlorid (1)

In einem Schlenkkolben mit aufgesetztem Tropftrichter werden 10.10 g (57.36 mmol) Galliumtrichlorid in 300 ml Ether vorgelegt. Nach Kühlen auf -78°C werden 6.94 g (57.36 mmol) (3-Diethylamino)propyl-lithium [8], gelöst in 50 ml Ether, zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 3 h bei -78°C und an-

schließend weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird über eine 3G-Fritte abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der bei Raumtemperatur feste, weiße Rückstand wird zur Reinigung im Vakuum umkondensiert und anschließend fraktioniert destilliert. Ausbeute: 11.23 g (77%); Schmp.: 56°C ; Sdp.: $170^\circ\text{C}/0.01$ hPa. Anal. gef.: C, 32.56; H, 6.07; N, 5.69; Ga, 27.06. $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{GaN}$ (1) ber.: C, 32.99; H, 6.33; N, 5.50; Ga, 27.36%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 80 MHz, 25°C): 2.65 (quart, 4H, CH_3CH_2); 2.08 (tr, 2H, NCH_2); 1.90–1.60 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 0.73 (tr, 6H, CH_3); 0.42 (tr, 2H, CH_2Ga) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 20.15 MHz, 25°C): 61.49 (NCH_2); 44.45 (CH_3CH_2); 22.07 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 8.85 (CH_2Ga); 7.76 (CH_3) ppm.

4.2. 1-[(3-Diethylamino)propyl]-1-gallacyclopentan(2)

Zu einer Lösung von 9.85 g (38 mmol) **1** in 200 ml Ether werden bei -78°C 32.20 ml einer 1.18 M Lösung (38 mmol) von $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_4\text{MgBr}$ in Ether, dargestellt aus 21.59 g (0.888 mol) Mg und 91.5 g = 50 ml (0.423 mol) 1,4-Dibrombutan in 1.5 l Ether, gegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch ca. 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen der Magnesiumhalogenide über eine Fritte und Abdestillieren des Ethers aus der klaren Lösung verbleibt **2** als weißer Feststoff, der zur Reinigung im Vakuum destilliert wird. Ausbeute: 4.46 g (49%); Schmp.: $88-89^\circ\text{C}$; Sdp.: $125^\circ\text{C}/0.01$ hPa. Anal. Gef.: C, 55.82; H, 10.07; N, 5.46; Ga, 28.26. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{GaN}$ (4) ber.: C, 55.04; H, 10.07; N, 5.84; Ga, 29.04%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz, 25°C): 2.65–1.95 (m, 10H, CH_3CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.90–1.50 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 0.90–0.30 (m, 12H, CH_3 , CH_2Ga , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 67.92 MHz, 25°C): 57.07 (NCH_2); 43.90 (CH_3CH_2); 34.48 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 23.59 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 13.98 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 8.22 (CH_3); 5.22 (CH_2Ga) ppm. MS (EI, 80°C , m/z (%)); *Galliumisotopenmuster: 239* (9.3) $[\text{M}]^+$, 210* (15.1) $[\text{M}-\text{Et}]^+$, 183* (16.2) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 114 (60.4) $[\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}]^+$, 86 (100) $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$, 69* (11.2) $[\text{Ga}]^+$, 58 (6.3) $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$.

4.3. 1-[(3-Diethylamino)propyl]-1-gallacyclohexan (3)

Analog zur Darstellung von **2** wird durch Umsetzung von 10.23 g (40 mmol) **1** in 200 ml Ether mit 32.90 ml einer 1.22 M etherischen Lösung von $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_5\text{MgBr}$ (40 mmol), dargestellt aus 28.44 g (1.17 mol) Mg und 126.46 g = 74.39 ml (0.55 mol) 1,5-Dibrompentan in 700 ml Ether, **3** als farblose, hochviskose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 8.12 g (79%); Sdp.: $94^\circ\text{C}/0.01$ hPa. Anal. Gef.: C, 56.85; H, 10.37; N, 5.25; Ga, 26.61. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{GaN}$ ber.: C, 56.73; H, 10.31; N, 5.51; Ga, 27.44%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz, 25°C):

2.50–1.40 (m, 14H, CH_3CH_2 , NCH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, NCH_2CH_2); 0.85–0.40 (m, 12H, CH_2Ga , CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 67.92 MHz, 25°C): 57.08 (NCH_2); 45.50 (CH_3CH_2); 34.58 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 30.13 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 23.57 (NCH_2CH_2); 14.08 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 8.19 (CH_3); 5.30 (CH_2Ga) ppm. MS (EI, 80°C, m/z (%)): *Galliumisotopenmuster: 253* (13.2) $[\text{M}]^+$, 224* (14.0) $[\text{M-Et}]^+$, 210* (31.0) $[\text{M-EtN}]^+$, 183* (15.3) $[\text{M-C}_5\text{H}_{10}]^+$, 154* (9.8) $[\text{M-C}_6\text{H}_{14}\text{N}]^+$, 114 (46.0) $[\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}]^+$, 86 (100) $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$, 69* (36.3) $[\text{Ga}]^+$, 58 (17.7) $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$.

4.4. 1-[(3-Dimethylamino)propyl]-1-gallacyclohexan (4)

4 wurde nach [5] dargestellt. Aus einer konzentrierten Et_2O -Lösung konnten bei -78°C farblose Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

4.5. 1-[(3-Dimethylamino)-2-methylpropyl]-1-gallacyclopentan(5)

14.72 g (61 mmol) $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{GaCl}_2$ [5], gelöst in 200 ml Ether und 52.69 ml einer 1.18 M Lösung von $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_4\text{MgBr}$ in Ether, werden unter Eiskühlung synchron im Verlauf von 8 h unter kräftigem Rühren in vorgelegte 100 ml Diethylether getropft. Nach fortgesetztem Rühren bei Raumtemperatur über Nacht, Abtrennen des ausgefallenen Niederschlages und Abdestillieren des Lösemittels wird die verbleibende viskose Flüssigkeit fraktioniert destilliert. Ausbeute: 6.12 g (44%) **5**; Sdp.: $53^\circ\text{C}/0.01$ hPa. Anal. Gef.: C, 52.79; H, 9.68; N, 6.96; Ga, 30.19. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{GaN}$ ber.: C, 53.14; H, 9.81; N, 6.20; Ga, 30.85%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz, 25°C): 2.25–1.85 (m, 2H, NCH_2); 2.09 und 1.94 (s, 6H, NCH_3); 1.75–1.55 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.42 (quart, 1H, CH); 0.81 (d, 2H, CH_2Ga); 0.63 (d, 3H, CH_3C); 0.30 (tr, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 67.92 MHz, 25°C): 71.45 (NCH_2); 48.29 und 45.75 (NCH_3); 34.01 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 31.81 (CH); 23.75 (CH_3C); 18.06 (CH_2Ga); 13.92 und 13.07 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm. MS (EI, 80°C, m/z (%)): *Galliumisotopenmuster: 225* (8.1) $[\text{M}]^+$, 196* (5.2) $[\text{M-C}_2\text{H}_6]^+$, 169* (21.8) $[\text{M-C}_4\text{H}_8]^+$, 127* (5.2) $[\text{M-C}_6\text{H}_{14}\text{N}]^+$, 100 (40.6) $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}]^+$, 84 (100) $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 69* (10.2) $[\text{Ga}]^+$, 58 (51.9) $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$, 42 (14.1) $[\text{C}_3\text{H}_6]^+$.

4.6. 1-[(3-Dimethylamino)-2-methylpropyl]-1-galloyclohexan(6)

Das analog zur Synthese von **5** erhaltene viskose Öl **5** wird eine Woche bei 10^{-2} hPa auf 60°C erhitzt. Dabei sublimieren an einen mit CO_2 /Aceton gekühlten Finger wenige farblose Kristalle. Schmp.: -20°C .

4.7. 1-[(3-Dimethylamino)propyl]-1-indacyclohexan(7)

In einem Schlenkkolben mit aufgesetztem Tropftrichter werden 10.4 g (47 mmol) Indiumtrichlorid in 250 ml THF vorgelegt. Nach Kühlen auf -78°C werden 4.36 g (47 mmol) (3-Diethylamino)propyllithium, gelöst in 100 ml THF, zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 h bei -78°C und anschließend weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu der dann auf 0°C gekühlten Lösung werden nun langsam 38.52 ml einer 1.22 M Lösung von $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_5\text{MgBr}$ in Ether (47 mmol) getropft, und das Reaktionsgemisch wird noch ca. 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen der Magnesiumhalogenide über eine Fritte und Einengen der Lösung wird der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen: Nach 12 h wird vom verbliebenen Niederschlag dekantiert und fraktioniert destilliert. Es verbleibt **7** als hochviskose Flüssigkeit. Ausbeute: 3.52 g (27%); Sdp.: $145^\circ\text{C}/0.01$ hPa. Anal. Gef.: C, 44.92; H, 8.45; N, 5.23. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{InN}$ (**7**) ber.: C, 44.30; H, 8.17; N, 5.17%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz, 25°C): 2.20–1.40 (m, 10H, NCH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, NCH_2CH_2); 1.90 (s, 6H, CH_3); 1.00–0.50 (m, 6H, CH_2In , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 67.92 MHz, 25°C): 65.08 (NCH_2); 46.32 (CH_3); 31.53 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 29.25 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 26.16 (NCH_2CH_2); 15.22 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 8.35 (InCH_3) ppm. MS (EI, 80°C, m/z (%)): *Indiumisotopenmuster: 271* (28.5) $[\text{M}]^+$, 242* (13.1) $[\text{M-C}_2\text{H}_6]^+$, 201* (14.5) $[\text{M-C}_5\text{H}_{10}]^+$, 115* (46.4) $[\text{In}]^+$, 86 (62.3) $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$, 58 (90.0) $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$.

4.8. (3-Dimethylamino)propyl-bis(pentafluorophenyl)indium (8)

In einem Schlenkkolben mit aufgesetztem Tropftrichter werden 7.4 g (14 mmol) Bis-(pentafluorophenyl)indiumbromid in 250 ml Ether gelöst. Nach Kühlen auf -78°C werden 1.36 g (14.6 mmol) (3-Diethylamino)propyllithium, gelöst in 50 ml Ether, zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h bei -78°C und anschließend weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 50 ml Pentan extrahiert. Nach Abdestillieren der Lösemittel von den vereinigten Pentanfraktionen verbleibt **8** als farbloser Feststoff, der durch Umkristallisation aus Pentan gereinigt wird. Ausbeute: 6.24 g (83%); Schmp.: 71°C . Anal. Gef.: C, 39.16; H, 2.45; N, 2.99; In, 21.32. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_{10}\text{InN}$ (**8**) ber.: C, 38.16; H, 2.26; N, 2.62; In, 21.46%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 80 MHz, 25°C): 1.80 (tr, 2H, NCH_2); 1.85–1.65 (m, 2H, CH_2); 1.66 (s, 6H, CH_3); 0.97 (tr, 2H, InCH_2) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 20.15 MHz, 25°C): 63.3 (CH_2N); 45.5 (CH_3); 24.6 (CH_2); 1.3 (InCH_2) ppm. MS (EI, 100°C , m/z (%)): *Indi-

umisotopenmuster: 534* (0.5) $[\text{M}]^+$, 367* (85) $[\text{M}-\text{C}_6\text{F}_5]^+$, 281*(1) $[\text{InC}_6\text{F}_5]^+$, 200* (9) $[\text{M}-2\text{C}_6\text{F}_5]^+$, 168(5) $[\text{C}_6\text{F}_5\text{H}]^+$, 115* (11) $[\text{In}]^+$, 86 (62) $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$, 84 (12) $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 58 (100) $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$, 44 (5) $[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$, 42 (9) $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}]^+$.

4.9. 1-Chlor-3,4-dimethyl-3-gallolen (9)

In einem Schlenkkolben mit aufgesetztem Tropftrichter werden 2.12 g (7 mmol) 1-Bis(cyclopentadienyl)-3,4-dimethyl-3-zirconocen in 30 ml THF unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Zu der dunkelroten Lösung werden anschließend 1.30 g (7 mmol) GaCl_3 , gelöst in 40 ml THF, getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum abgezogen, der weiße Rückstand in 30 ml Hexan aufgenommen und auf -30°C gekühlt. Anschließend wird vom ungelöst zurückgebliebenen Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid dekantiert. Die überstehende klare Lösung wird eingedampft. Es verbleibt gelbes **9**. Ausbeute: 0.42 g (30%); Zers.-P.: 35°C . Anal. Gef.: C, 38.19; H, 5.18 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClGa}$ ber.: C, 38.47; H, 5.38%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 80 MHz, 25°C): 1.88 (s, 6H, CH_3); 1.02 (s, 4H, CH_2) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, BB, $^3\text{J-DEPT}$, 20.15 MHz, 25°C): 122.21(C); 21.59 (CH_3); 19.59 (CH_2) ppm.

4.10. 1-[(3-Dimethylamino)propyl]-3,4-dimethyl-3-gallolen (10)

In einem 100 ml Schlenkkolben mit aufgesetztem Tropftrichter werden 2.93 g (9 mmol) 1-Bis(cyclopentadienyl)-3,4-dimethyl-3-zirconocen in 30 ml THF gelöst. Zu der dunkelroten Lösung werden dann bei Raumtemperatur 2.18 g (10 mmol) (3-Dimethylaminopropyl)-galliumdichlorid, gelöst in 40 ml THF, getropft. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, das Lösemittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen. Nach Abdestillieren des Lösemittels von der filtrierten Lösung wird **10** aus dem Rückstand als farblose, viskose Flüssigkeit destilliert. Ausbeute: 0.47 g (22%); Sdp.: $110-120^\circ\text{C}/0.01$ hPa. Anal. gef.: C, 56.72; H, 9.20; N 5.88; Ga, 28.40. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{GaN}$ ber.: C, 55.51; H, 9.32; N, 5.88; Ga, 29.29%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 80 MHz, 25°C): 2.35–1.85 (m, 2H, NCH_2); 2.02 (s, 6H, NCH_3); 1.70–1.30 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.08 (s, 6H, CCH_3); 0.68 (s, 4H, GaCH_2C); 0.46 (tr, 2H, GaCH_2CH_2) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , BB, $^3\text{J-DEPT}$, 20.15 MHz, 25°C): 132.881 (C); 63.96 (NCH_2); 46.24 (NCH_3); 24.27 (GaCH_2C); 22.78 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 22.24 (CCH_3); 6.29 (GaCH_2CH_2) ppm. MS (EI, 80°C , m/z (%)); *Galliumisotopenmuster: 238* (21.1) $[\text{M}]^+$, 156* (42.9) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$, 86 (29.8) $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$, 69* (6.6) $[\text{Ga}]^+$, 58 (100) $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$.

4.11. Röntgenstrukturanalysen von **4**, **6** und **8**

Geeignete Einkristalle von **4** (0.30 mm \times 0.20 mm \times 0.25 mm) und **6** (0.35 mm \times 0.35 mm \times 0.30 mm) wurden ausgewählt, auf einem Glasfaden befestigt und für die gesamte Datensammlung in einen 136(5) (**4**), bzw. 160(4) K (**6**) kalten Stickstoffstrom plziert. Die Gitterparameter wurden durch "Kleinste-Quadrate"-Anpassung an die 2θ -Werte von 25 Reflexen im Bereich $14^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ (**4**) bzw. $20.5^\circ \leq 2\theta \leq 29^\circ$ (**6**) bestimmt. Monitorreflexe wurden alle 24 h gemessen, um Kristallzersetzung zu erkennen. Die maximale Fluktuation dieser Reflexe betrug -3.5% bzw. -1.2% , und eine entsprechende Korrektur des Datensatzes wurde für **6** vorgenommen. Die Orientierung des Kristalls wurde nach jeweils 150 gemessenen Daten durch die Zentrierung dreier Reflexe überprüft und bei einer Abweichung von mehr als 0.1° durch Zentrieren von 25 Reflexen neu bestimmt. Die Meßdaten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS [23] min. und max. Absorptionskorrekturfaktor 0.866, 1.035 für **4**, bzw. 0.794 und 1.315 für **6**) unterzogen. Die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [24]. Die Verfeinerungsrechnung war in der Raumgruppe $\text{P}2_1/a$ (Nichtstandardaufstellung $\text{P}2_1/c$) für **4** und $\bar{\text{P}}1$ für **6** erfolgreich. Die Position des Galliumatoms wurde jeweils durch Anwendung von Patterson-Methoden [25] bestimmt. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese [26] zeigte die Positionen der Nichtwasserstoffatome. Wasserstoffpositionen wurden nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffe berechnet ($d_{\text{C-H}} = 95$ pm und $U_{\text{iso}} = 0.08 \text{ \AA}^2$) bzw. isotrop verfeinert. Im Falle von **6** wurde für die Atomlagen C7, C9, C10, C11 eine Fehlordnung beobachtet. Durch Verfeinerung des "site occupation" Faktors konnte eine Verteilung von 5.1/4.9 für C7, C9, C10, C11/C7a, C9a, C10a, C11a festgestellt werden. Die Verfeinerung aller Parameter erfolgte durch die Methode der Fehlerquadrate-Berechnung. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.022$, $R_w = 0.024$ (**4**) und $R = 0.033$, $R_w = 0.035$ (**6**) für alle gemessenen Strukturaktoren. Die relative Verschiebung Δ/σ im letzten Verfeinerungsschritt war in beiden Fällen ≤ 0.001 . Die max. und min. Restelektronendichte betrug 0.28, -0.14 e \AA^{-3} (**4**) bzw. 0.38, -0.85 e \AA^{-3} (**6**).

Entsprechend wurde mit einem 0.24 mm \times 0.29 mm \times 0.19 mm großen Einkristall von **8** bei 110(5) K verfahren. Die Gitterparameter wurden ausgehend von 25 Reflexen im Bereich $10.8^\circ \leq 2\theta \leq 24.9^\circ$ bestimmt. Die Daten wurden in den Grenzen von $1^\circ \leq 2\theta \leq 53^\circ$ für h , k , l ($0 \rightarrow 9$, $-11 \rightarrow 11$, $-17 \rightarrow 17$) gesammelt. Die alle 2 h aufgenommenen Kontrollreflexe zeigten eine Abnahme der Totalintensität von -2.5% (keine DECAY-Korrektur). Die gewonnenen Meßdaten wur-

TABELLE 4. Kristallographische Daten für 4, 6, 8

Formel	$C_{10}H_{22}NGa$	$C_{11}H_{24}NGa$	$C_{17}H_{12}F_{10}NIn$
Formelmass, [g mol ⁻¹]	226.00	240.04	523.08
Raumgruppe	$P2_1/a$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, [pm]	1162.2(3)	887.9(3)	720.6(4)
b, [pm]	912.4(1)	1161.1(3)	875.1(5)
c, [pm]	1176.9(2)	693.5(2)	1420.1(7)
α , [°]		91.54(2)	88.05(5)
β , [°]	114.19(1)	110.42(2)	84.98(5)
γ , [°]		70.31(3)	85.03(5)
V, [pm ³]	$1138.4(4) \cdot 10^6$	$627.5(3) \cdot 10^6$	$888.8(9) \cdot 10^6$
Z	4	2	2
ρ_{calc} , [g cm ⁻³]	1.318	1.271	1.95
μ , [cm ⁻¹]	23.96	21.8	13.00
F(000)	480	256	520
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD-4		
Strahlung, λ , [pm]	Mo-K α , 71.069		
Scan-Methode	$\omega-2\theta$	$\omega-2\theta$	$\theta-2\theta$
Gemessene Reflexe	2228	3115	1928
Unabhängige Reflexe	1935	2673	1621
Zur Verfeinerung benutzt I	1766 $I \geq 4\sigma(I)$	2362 $I \geq 4\sigma(I)$	1621 $I \geq 3\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- Polarisations- und Absorptionseffekte		
$R = \Sigma \ F_o\ - F_c / \Sigma F_o $	0.023	0.033	0.037
Parameterzahl	197	194	268
Restelektronendichte, e [pm ⁻³]	0.28	0.38	0.81

den einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen [27,28]. Die Verfeinerung erfolgte in der zentrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Position des Indiumatoms wurde mit Patterson-Methoden [25] ermittelt. Die berechnete Differenz-Fourier-Synthese [26] zeigte alle fehlenden F, C und N-Atome. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur DIFABS [23] (max. und min. Korrekturfaktor 0.797 und 1.375) wurden die Wasserstoffpositionen auf idealen Lagen dem Strukturmodell beigelegt. Dabei ergaben sich Residualwerte von $R = 0.037$, $R_w = 0.049$ sowie eine max. bzw. min. Restelektronendichte von 0.81 e \AA^{-3} und -0.46 e \AA^{-3} für 8.

TABELLE 5. Atomparameter für 4

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
Ga	0.16791(2)	0.10457(2)	0.24391(2)	1.81
N	0.3042(2)	-0.0385(2)	0.2222(2)	1.93
C1	0.2456(3)	0.1851(3)	0.4158(2)	2.72
C2	0.3334(3)	0.3135(3)	0.4242(2)	2.91
C3	0.2742(3)	0.4322(3)	0.3250(3)	2.91
C4	0.2549(3)	0.3881(3)	0.1934(2)	2.74
C5	0.1519(2)	0.2736(3)	0.1316(2)	2.22
C6	0.0482(2)	-0.0639(3)	0.1930(3)	2.48
C7	0.1242(3)	-0.1994(3)	0.1928(3)	2.75
C8	0.2242(2)	-0.1612(3)	0.1472(2)	2.45
C9	0.3737(3)	0.0285(3)	0.1553(3)	3.28
C10	0.3959(3)	-0.0938(4)	0.3429(3)	3.07

$$^a B_{eq} = (8\pi/3) \Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j.$$

Alle Datenreduktionen erfolgten mit Hilfe der SDP-Programmbibliothek [27], die Differenz-Fourier-Synthesen und Verfeinerungsrechnungen erfolgten mit dem Programm SHELX-76 [26]. Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Atompositionen und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren finden sich in den Tabellen 5, 6 und 7, die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel in den Tabellen 1, 2 und 3. Weitere Einzelheiten zur Kristall-

TABELLE 6. Atomparameter für 6

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
Ga	0.54236(4)	0.74009(3)	0.0497(1)	2.07
N	0.4602(2)	0.7546(2)	-0.2827(3)	2.35
C1	0.6895(3)	0.5675(2)	0.1560(3)	3.15
C2	0.8715(3)	0.5408(2)	0.1627(4)	3.40
C3	0.9541(3)	0.6318(3)	0.2712(4)	3.61
C4	0.8782(3)	0.7584(3)	0.1518(4)	3.78
C5	0.6976(3)	0.8342(2)	0.1438(3)	3.17
C6	0.2968(3)	0.8071(3)	0.0164(3)	2.97
C7	0.1911(4)	0.8120(4)	-0.2117(4)	2.99
C8	0.0053(3)	0.8842(3)	-0.2778(4)	3.59
C9	0.2768(4)	0.8365(4)	-0.3425(4)	3.51
C10	0.5468(4)	0.8237(4)	-0.3603(4)	3.69
C11	0.4877(4)	0.6416(3)	-0.3713(4)	3.25
C7a	0.1953(4)	0.8628(3)	-0.2125(4)	2.04
C9a	0.2751(4)	0.7682(3)	-0.3427(4)	1.77
C10a	0.4796(4)	0.8589(4)	-0.3740(4)	2.75
C11a	0.5543(4)	0.6345(4)	-0.3597(4)	3.82

$$^a B_{eq} = (8\pi/3) \Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j.$$

TABELLE 7. Atomparameter für 8

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
In	0.0776(1)	0.24194(4)	0.29510(3)	1.66
C1	-0.0769(12)	-0.0160(7)	0.1782(6)	2.46
F1	-0.0042(8)	-0.1103(4)	0.2465(4)	2.48
C2	-0.1596(11)	-0.0811(7)	0.1102(5)	1.37
F2	-0.1688(8)	-0.2336(4)	0.1076(4)	2.36
C3	-0.2348(12)	0.0098(8)	0.0399(6)	1.99
F3	-0.3147(8)	-0.0506(5)	-0.0291(4)	2.55
C4	-0.2212(12)	0.1690(8)	0.0405(6)	2.13
F4	-0.2937(8)	0.2571(5)	-0.0300(4)	2.98
C5	-0.1393(12)	0.2285(7)	0.1104(5)	1.94
F5	-0.1312(8)	0.3839(4)	0.1081(4)	2.90
C6	-0.0600(11)	0.1433(7)	0.1825(5)	1.35
C7	0.3868(12)	-0.0390(7)	0.3103(6)	2.09
F7	-0.5841(8)	-0.0113(4)	0.2144(3)	3.27
C8	-0.5189(12)	-0.1638(7)	0.3481(6)	1.69
F8	0.6039(7)	-0.2555(4)	0.2939(4)	3.37
C9	0.4465(12)	-0.1998(7)	0.4432(6)	1.83
F9	0.5360(8)	-0.3236(4)	0.4815(4)	3.56
C10	0.3176(12)	-0.1032(7)	0.4973(6)	2.20
F10	0.2901(8)	-0.1353(5)	0.5906(3)	3.03
C11	0.2336(11)	0.0227(7)	0.4560(6)	1.91
F11	0.1186(7)	0.1167(4)	0.5145(3)	2.13
C12	0.2573(11)	0.0604(7)	0.3609(5)	1.47
C13	-0.342(13)	0.4452(7)	0.3678(6)	2.58
C14	0.1132(14)	0.5607(7)	0.3498(6)	1.86
C15	0.1957(12)	0.5579(6)	0.2456(6)	2.03
N	0.2922(10)	0.4010(6)	0.2234(5)	1.84
C16	0.4681(12)	0.3775(8)	0.2667(6)	2.45
C17	0.3304(14)	0.3905(8)	0.1193(6)	2.75

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

strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57804, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderungsnummer 01 BT 107), von E. Merck (Darmstadt) und vom Bundesministerium für Bildung und Wissenschaften im Rahmen des Graduiertenkollegs "Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen" (Doktorandenstipendium für T.D.S.) finanziell unterstützt.

Literatur

- H. Schumann, U. Hartmann, A. Dietrich und J. Pickardt, *Angew. Chem.*, **100** (1988) 1119; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27** (1988) 1077.
- H. Schumann, U. Hartmann und W. Wassermann, *Polyhedron*, **9** (1990) 353.
- H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, A. Dietrich, F.H. Görlitz, L. Pohl und M. Hostalek, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 2093.
- 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.
- H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, O. Just, A. Dietrich, L. Pohl, M. Hostalek und M. Lokai, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 1113.
- H. Schumann, F.H. Görlitz, T.D. Seuß und W. Wassermann, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 3.
- H. Schumann, T.D. Seuß und H. Hemling, *Eur. J. Solid State, Inorg. Chem.*, **29** (1992) 81.
- K.H. Thiele, E. Langguth und G.E. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **462** (1980) 152.
- H. Schumann, S. Freitag und S. Nickel, unveröffentlicht.
- C.K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA, 1976.
- Th. Seuß, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, 1992.
- J.L.W. Pohlmann und F.E. Brinckmann, *Z. Naturforsch.*, **20B** (1965) 5.
- W.A. Nugent, D.L. Thorn und R.L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 2788.
- W.A. Schenk und E. Voss, *J. Organomet. Chem.*, **396** (1990) C8.
- L.M. Golubinskaya, A.V. Golubinskii, V.S. Mastryukov, L.V. Vilkov und V.I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.*, **117** (1976) C4.
- H. Krause, K. Sille, H.D. Hausen und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, **235** (1982) 253.
- M. Weidenbruch, M. Herrndorf, A. Schäfer, S. Pohl und W. Saak, *J. Organomet. Chem.*, **361** (1989) 139.
- A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 441.
- A. Karapidis, C. Forman, R.H.P. Thomas und A.T. Reed, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 811.
- R.W. Baker und P.J. Pauling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972) 2264.
- M.R. Churchill und M.V. Veidis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972) 670.
- W. Uhl, M. Layh und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, **368** (1989) 139.
- N. Walker und D. Stewart, DIFABS, *Acta Crystallogr.*, **A39** (1983) 158.
- D.T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1891.
- G.M. Sheldrick, SHELXS 86, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- G.M. Sheldrick, SHELX 76, *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1976.
- B.A. Frenz, SDP-PLUS, *Structure Determination Package*, Version 5.0, Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, 1988.
- XTL, Datenreduktionsprogramm, Nicolet, Madison, WI, USA, 1987.