

# Stickstoffverbindungen von Elementen der dritten Hauptgruppe mit intra- und intermolekularen Donor-Akzeptor-Bindungen, III [1]. Dynamische Phänomene und Lewis-Säure-Stärke

Nitrogen Compounds of Elements of the Third Main Group with Intra- and Intermolecular Donor Acceptor Bonds, III [1].  
Dynamic Phenomena and Lewis Acidity

M. Veith\* und A. Belo

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

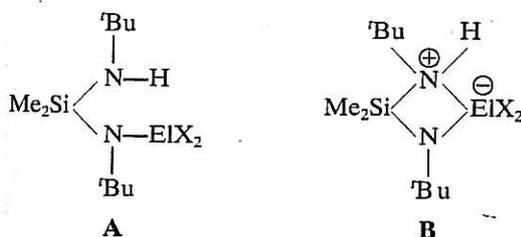
Z. Naturforsch. **42b**, 525–535 (1987); eingegangen am 6. November 1986

Temperature Dependent NMR, Synthesis, Intramolecular Rearrangements, Donor Acceptor Bonds

Compounds of the general formula  ${}^t\text{BuN}(\text{H})\text{-SiMe}_2\text{-N}({}^t\text{Bu})\text{ElX}_2$  (El = B, X = Me (**1m**), F (**1f**), Cl (**1c**); El = Al, X = Me (**2m**), Cl (**2c**), Br (**2b**); El = Ga, X = Me (**3m**), Cl (**3c**), Br (**3b**); El = In, X = Me (**4m**), Cl (**4c**), Br (**4b**); El = Tl, X = Me (**5m**)) and  ${}^t\text{BuN}(\text{D})\text{-SiMe}_2\text{-N}({}^t\text{Bu})\text{ElMe}_2$  (El = Al (**2d**), Ga (**3d**), In (**4d**)) have been characterized by IR and temperature dependent  ${}^1\text{H}$  NMR techniques with respect to their structural changes in solution. A reversible, dynamic, intramolecular equilibrium between two enantiomeric four-membered rings has been established to be responsible for the changes in the spectra. The cyclic form **B1**, which arises from Lewis acid base interaction of the *tert*-butyl-amino with the  $\text{ElX}_2$  group, transforms to the mirror-image **B2** via an acyclic intermediate, in which reorientation of the groups by rotation or inversion can take place. In the boron derivatives (**1m**, **1c**, and **1f**) no comparable N–B interaction can be detected. The Lewis acidity of the  $\text{ElX}_2$  group deduced from NH wave numbers increases within the following series:  $\text{TlMe}_2 < \text{GaMe}_2 \approx \text{InMe}_2 < \text{AlMe}_2 < \text{GaBr}_2 \approx \text{InBr}_2 < \text{GaCl}_2 \approx \text{AlBr}_2 \approx \text{InCl}_2 < \text{AlCl}_2$ . Intramolecular hydrogen transfer from one nitrogen atom to the other can be excluded by comparison of the rate constant  $k_{\text{H}}$  vs.  $k_{\text{D}}$ . The free enthalpy of activation  $\Delta G^\ddagger$  depends on the acidity of  $\text{ElX}_2$ , the steric requirements and the relative masses of X. The syntheses and characterisation of **1f**, **2b**, **3b**, **4b**, **2d**, **3d**, and **4d** are described.

## Einleitung

Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung spezieller Bis(amino)silane **A**, die an einem der Stickstoffatome ein Element der dritten Hauptgruppe gebunden haben (El = B, Al, Ga, In, Tl; X = R oder Halogen) [2].



Durch eine Röntgenstrukturanalyse an einem der Derivate (El = Al, X = Cl) [1] konnten wir zeigen, daß zumindest im Festkörper sich aus **A** die cyclische Struktur **B** bilden kann, in der vom NH-Stickstoff-

atom zum Lewis-sauren Element El eine Donor-Akzeptor-Bindung auftritt.

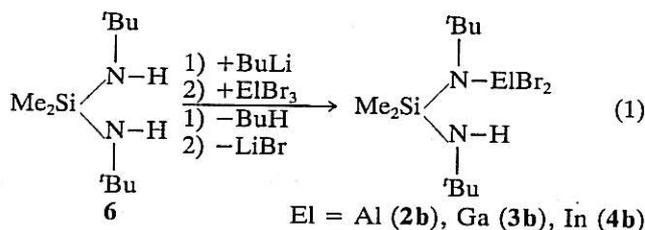
Es hat uns interessiert, ob diese intramolekulare Wechselwirkung nur auf den festen Zustand beschränkt ist, oder ob eine solche Bindung auch in Lösung vorliegt. Dabei schien es uns wichtig, möglichst verschiedene Derivate mit unterschiedlichen Elementen El und Substituenten X miteinander zu vergleichen. Als Meßmethoden standen uns die IR-Spektroskopie und die temperaturabhängige  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zur Verfügung. Da wir außer zu qualitativen auch zu quantitativen Aussagen gelangen wollten, haben wir in einigen Derivaten **A** das Amin-Wasserstoffatom durch ein Deuteriumatom ersetzt.

**Darstellung von Diazasilaelementbutanen mit  $\text{BF}_2$ ,  $\text{AlBr}_2$ ,  $\text{GaBr}_2$  und  $\text{InBr}_2$  als  $\text{ElX}_2$ -Gruppe und von deuterierten Verbindungen des Typs  $\text{D-N}({}^t\text{Bu})\text{-SiMe}_2\text{-N}({}^t\text{Bu})\text{-ElMe}_2$  (El = Al, Ga, In)**

Zur Synthese der Bromverbindungen **2b**, **3b** und **4b** setzt man analog zu einem in Lit. [2] beschriebe-

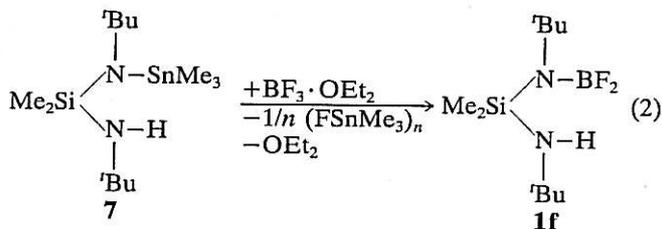
\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Veith.

nen Verfahren das Bis(amino)silan **6** zunächst mit Butyllithium um, und läßt dann bei  $-40^\circ\text{C}$  in Diethylether die Tribromide von Aluminium, Gallium und Indium einwirken (Gl. (1)).



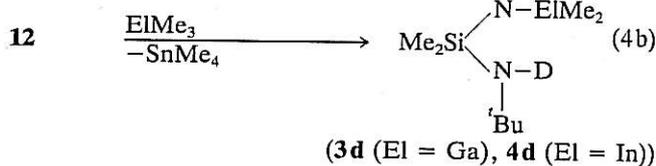
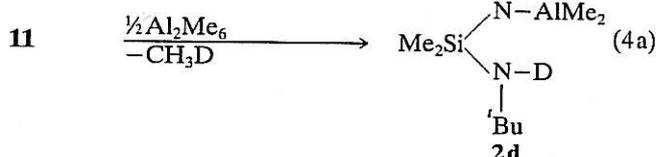
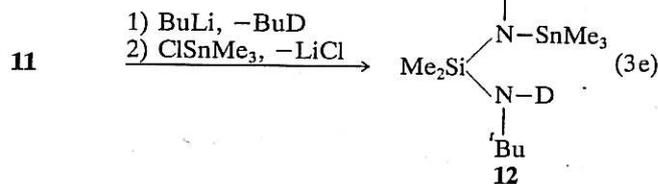
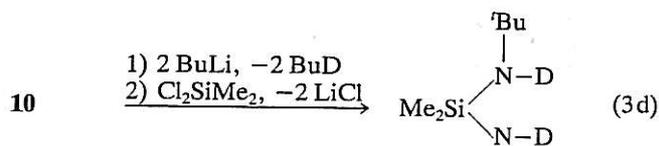
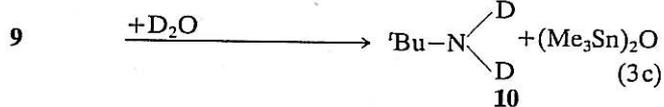
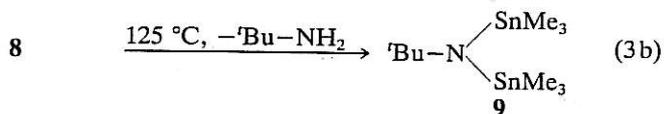
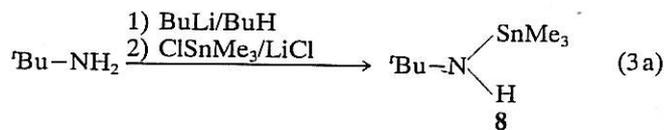
Die Ausbeuten der farblosen, festen Zielmoleküle liegen über 80%. Die Edukttribromide bilden mit dem Lösungsmittel einen löslichen Säure-Base-Komplex, so daß in homogener Phase gearbeitet werden kann.

Das Borfluoriderivat **1f** entsteht besonders vorteilhaft aus der Umsetzung der Verbindung **7** mit dem Trifluoroboretherat entsprechend Gl. (2) (zum Reaktionsprinzip vgl. auch Lit. [2]). Die Unlöslichkeit des polymeren Trimethylfluorstannans begünstigt augenscheinlich die beobachtete Reaktionsrichtung.



Gewonnen wird **1f** als farblose Flüssigkeit, wenn man die eingeeengte Reaktionslösung einer Destillation im Hochvakuum unterwirft.

Die mehrstufige Synthese der deuterierten Verbindungen **2d**, **3d** und **4d** ist aus den Reaktionsschemata (3) und (4) zu ersehen.



Die Vorstufen **8** und **9** lassen sich nach modifizierten Literaturvorschriften [3] (s. Exp. Teil) in hohen Ausbeuten erhalten. Die Deuterolyse von **9** verläuft nahezu quantitativ, so daß auch der Deuterisierungsgrad von **11** und **12**, deren Synthese (Gln. (3d) und (3e)) bekannten Verfahren folgt [2, 4], nach spektroskopischen Methoden (IR, NMR) mindestens bei 89% liegt. Die Zielverbindungen **2d**, **3d** und **4d** lassen sich schließlich entsprechend den Gln. (4a) und (4b) als ein farbloser Feststoff (**2d**) bzw. als Flüssigkeiten problemlos erhalten. Auffallend ist jedoch ein deutlicher Reaktivitätsunterschied von **11** bzw. **12** im Vergleich zu den nicht deuterierten Verbindungen **6** und **7** in bezug auf die analogen Umsetzungen (vgl. Lit. [2] und Experimentellen Teil).

Von allen in diesem Abschnitt vorgestellten Molekülverbindungen (**1f**, **2b**, **3b**, **4b**, **2d**, **3d** und **4d**) liefern die Elementaranalysen korrekte Ergebnisse. Die experimentell bestimmten Molmassen stehen im Einklang mit monomeren Verbindungen.

## Infrarotspektren

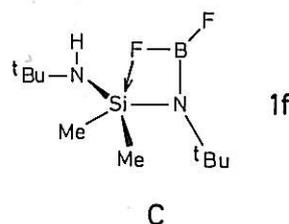
In Tab. I sind die Wellenzahlwerte für die sym. N-H-Streckschwingung einer Reihe von Amininen des Typs **A** zusammengestellt (zur Bezeichnung der Verbindungen ist in der Fußnote der Tabelle eine kurze Erläuterung gegeben). Nimmt man den „freien“ Liganden (H)<sup>t</sup>BuN-SiMe<sub>2</sub>-N<sup>t</sup>Bu(H) **6** als Referenz, so beobachtet man bei den Derivaten (H)<sup>t</sup>BuN-SiMe<sub>2</sub>-N<sup>t</sup>Bu-ElCl<sub>2</sub> (**A**) im allgemeinen eine drastische Abnahme der Wellenzahl. Eine Ausnahme von dieser Regel bilden die Borverbindungen **1c** und **1m**, deren Wellenzahlen nahe an derjenigen von **6** liegen, bzw. **1f**, einer Verbindung, die im Vergleich zu **6** einen deutlich höheren Wert besitzt.

Zur Interpretation der Ergebnisse bietet sich ein sehr einfaches Konzept an, das auf Regeln von V. Gutmann zurückgeht [5]. Hiernach werden bei der Bildung von Bindungen, die aus der Wechselwirkung einer Lewis-Säure mit einer Lewis-Base entstehen, die den Zentren benachbarten Atome auch mit beeinflußt. Je größer die Wechselwirkung, um so mehr werden benachbarte Bindungen, im Sinne eines elektronischen Ausgleiches, aufgeweitet (in der Kristallstruktur von **2c** drückt sich dieses Phänomen u. a. in einer deutlich verlängerten Si-N-Bindung aus [1]).

Auf den uns interessierenden Molekülteil angewendet bedeutet das, daß bei Vorliegen einer Wechselwirkung zwischen dem nukleophilen Stickstoffatom in **A** mit dem elektrophilen Metallzentrum El die benachbarte N-H-Bindung aufgeweitet wird. Da die im folgenden Kapitel beschriebenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren konzentrationsunabhängig sind,

kann geschlossen werden, daß die im Festkörper (siehe **2c** [1]) nachgewiesene intramolekulare Wechselwirkung auch in Lösung existiert und intermolekulare Mechanismen ausgeschlossen werden können. Bei Bildung der Ringstruktur **B** sollte demnach die Wellenzahl der N-H-Streckschwingung im Vergleich zum unkoordinierten Zustand in **6** deutlich abnehmen, was schließlich auch beobachtet wird (Tab. I und Abb. 2).

In den Borderivaten sollten wegen der geringen Änderung in der N-H-Frequenz im Vergleich zu **6** nur schwache oder gar keine Donor-Akzeptor-Bindungen vorliegen. Eine Anordnung wie im Strukturtyp **B** ist damit für diese Verbindungen auszuschließen. Darüber hinaus zeigen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1m** und **1c** im Unterschied zu allen anderen Derivaten (**2-5**) keine Temperaturabhängigkeit und besitzen jeweils nur 1 Signal für die Methylsilylgruppen (zur Bezeichnung der Derivate vgl. Fußnote von Tab. I). Nochmals unterschiedlich hierzu sind die Verhältnisse im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1f**: die Dimethylsilylgruppe ergibt zwei Singulets. Die Frequenzverschiebung  $\bar{\nu} - \bar{\nu}_6$  der N-H-Schwingung im Vergleich zu **6** nach einem höheren Wert deutet an, daß die N-H-Bindung in **1f** „fester“ ist als in **6**. Die



| Bezeichnung | El | X  | $\bar{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] | $\Delta\bar{\nu}_{\text{H}} = \bar{\nu} - \bar{\nu}_6$ [cm <sup>-1</sup> ] | Lit.         |
|-------------|----|----|---------------------------------|--|--------------|
| <b>1m</b>   | B  | Me | 3388                            | + 8  | [2]          |
| <b>1f</b>   | B  | F  | 3432                            | + 52   | diese Arbeit |
| <b>1c</b>   | B  | Cl | 3377                            | - 3  | diese Arbeit |
| <b>2m</b>   | Al | Me | 3235                            | -145   | [2]          |
| <b>2c</b>   | Al | Cl | 3200                            | -180   | [2]          |
| <b>2b</b>   | Al | Br | 3210                            | -170   | diese Arbeit |
| <b>3m</b>   | Ga | Me | 3256                            | -124   | [2]          |
| <b>3c</b>   | Ga | Cl | 3213                            | -167   | [2]          |
| <b>3b</b>   | Ga | Br | 3215                            | -165   | diese Arbeit |
| <b>4m</b>   | In | Me | 3255                            | -125   | [2]          |
| <b>4c</b>   | In | Cl | 3215                            | -165   | [2]          |
| <b>4b</b>   | In | Br | 3220                            | -160   | diese Arbeit |
| <b>5m</b>   | Tl | Me | 3278                            | -102   | [2]          |
| <b>6</b>    | H  | -  | 3380                            | 0  | diese Arbeit |

Tab. I. N-H-Streckschwingungen (Wellenzahlen) von Verbindungen des Typs <sup>t</sup>BuN(H)-SiMe<sub>2</sub>-(<sup>t</sup>Bu)N-ElX<sub>2</sub> und von Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>BuH)<sub>2</sub> (**6**).

Die Bezeichnung der Derivate folgt folgendem Schlüssel: **1** = B, **2** = Al, **3** = Ga, **4** = In und **5** = Tl, **b** = Br, **c** = Cl, **d** = Deuteroderivat, **f** = F, **m** = Methyl.

beste Erklärung für das NMR-Spektrum und die N–H-Frequenz von **1f** scheint uns die cyclische Struktur **C** zu sein, mit einem *fünffach* koordinierten Siliciumatom.

Die Wellenzahlzunahme der N–H-Schwingung würde aus der Abnahme der Bindungsstärke der Si–N-Bindung folgen, und die Ungleichheit der Methylgruppen wäre durch eine eingeschränkte Drehbarkeit um die Si–N-Bindung, die zum borsubstituierten Stickstoffatom verläuft, erklärt (bei einem trigonal bipyramidalen Siliciumatom sollten die Methylgruppen in axialer bzw. äquatorialer Position auftreten können). Bei allen Borderivaten **1c**, **1f** und **1m** wirkt das NH-Stickstoffatom nicht als Base gegenüber den Boratomen. Offenbar wird das Elektrophil am Boratom durch Rückbindungen der Liganden (Cl oder F) bzw. des angebondenen  $\lambda^3$ -Stickstoffatoms ausgeglichen (siehe auch Unterschiede  $\text{BCl}_3/\text{Al}_2\text{Cl}_6$  bzw.  $\text{BMe}_3/\text{Al}_2\text{Me}_6$  [6, 7]).

Man kann versuchen, die Wellenzahlunterschiede  $\bar{\nu}-\bar{\nu}_6$  von Tab. I als Funktion von *semi*-quantitativen Größen darzustellen. In Abb. 2 ist die Differenz  $\bar{\nu}_6-\bar{\nu}$  (steigende Abnahme der N–H-Wellenzahl) für die verschiedenen Derivate **A** gegenüber der Differenz der Elektronegativitäten (nach L. Pauling [8]) von El und X aufgetragen. Die weitgehend lineare Abhängigkeit läßt darauf schließen, daß die Donor-Akzeptor-Bindung zwischen El und N im wesentlichen von der Lewis-Säurestärke von El und den elektronischen Einflüssen der Liganden abhängt (vgl. aber auch Ergebnisse aus der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie im folgenden Kapitel).

Bei den deuterierten Verbindungen **2d**, **3d** und **4d** tritt ein ähnlicher Differenzbetrag in den N–D-Wellenzahlen gegenüber **11** auf (Tab. II). Aufgrund der doppelt so großen Masse von D gegenüber H ist die Differenz jedoch geringer. Sie läßt sich annähernd berechnen, berücksichtigt man die reduzierten Massen von N und H ( $\mu_{\text{NH}}$ ) bzw. D ( $\mu_{\text{ND}}$ ):  $\Delta\bar{\nu}_{\text{H}}/\Delta\bar{\nu}_{\text{D}} \approx \sqrt{\mu_{\text{ND}}}/\sqrt{\mu_{\text{NH}}} = 1,374$  [9]. Es fällt dabei jedoch auf, daß die Differenz der Wellenzahldifferenzen von H- und D-Verbindungen

$\Delta\bar{\nu} = \Delta\bar{\nu}_{\text{H}} - \Delta\bar{\nu}_{\text{D}}$  bei den Verbindungspaaren **2m/2d**, **3m/3d** bzw. **4m/4d** keinen konstanten Wert ergibt (letzte Spalte von Tab. II).

### $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen

Als Beispiel für die temperaturabhängige Änderung eines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Verbindungskategorie **A** ist dasjenige von **4m** in Abb. 1 dargestellt. In diesem Fall findet man zwei getrennte Koaleszenzpunkte mit ansteigender Temperatur, die bei den Methylsignalen der  $\text{InMe}_2$ - bzw.  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen auftreten. Die für die unterschiedlichen Derivate ge-

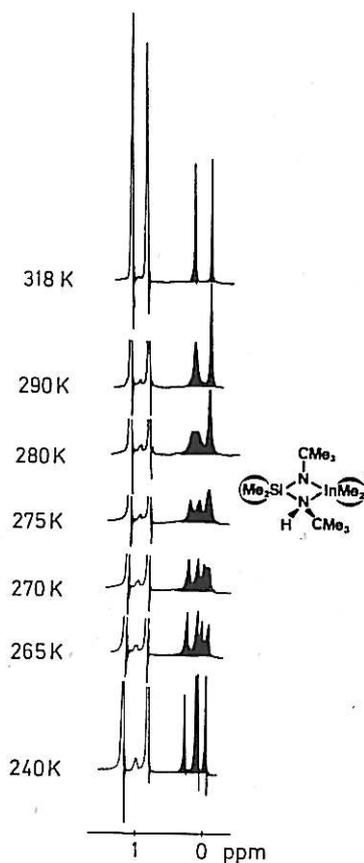


Abb. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenserie von **4m** zwischen 240 und 318 K. Die Signale der  $\text{Me}_2\text{Si}$ - und  $\text{Me}_2\text{In}$ -Gruppen sind dunkel hinterlegt, die Signale der  $^t\text{Bu}$ -Gruppen sind teilweise nicht voll ausgezeichnet.

| Bezeichnung | El | X  | $\bar{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] | $\Delta\bar{\nu}_{\text{D}} = \bar{\nu} - \bar{\nu}_{11}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] | $\Delta\bar{\nu}_{\text{H}} - \Delta\bar{\nu}_{\text{D}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] |
|-------------|----|----|----------------------------------|--|--|
| <b>2d</b>   | Al | Me | 2400                             | -108   | 37   |
| <b>3d</b>   | Ga | Me | 2412                             | -96  | 28   |
| <b>4d</b>   | In | Me | 2415                             | -93  | 32   |
| <b>11</b>   | D  | -  | 2508                             | -  | -  |

Tab. II. N–D-Streckschwingungen (Wellenzahlen) der deuterierten Verbindungen  $^t\text{Bu-N(D)-SiMe}_2\text{-N}(^t\text{Bu)-EIX}_2$  und von  $\text{Me}_2\text{Si(N}^t\text{BuD)}_2$  (**11**).

Tab. III. Koaleszenztemperaturen  $T_c$  des  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Resonanz-Signals für die Verbindungen  $\text{H}-(^t\text{Bu})\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}(^t\text{Bu})-\text{ElX}_2$  und  $\text{D}-(^t\text{Bu})\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}(^t\text{Bu})-\text{ElX}_2$ .Die letzten vier Spalten geben die aus der Linienformanalyse berechneten Größen  $E_a$  (Aktivierungsenergie),  $\Delta H^\ddagger$  (Aktivierungsenthalpie),  $\Delta S^\ddagger$  (Aktivierungsentropie) und  $\Delta G_{298}^\ddagger$  (Freie Aktivierungsenthalpie bezogen auf 298 K) an.

| Bez. | El | X  | $T_c$ [K] | $E_a$ [kJ/mol] | $\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol] | $\Delta S^\ddagger$ [J/K·mol] | $\Delta G_{298}^\ddagger$ [kJ/mol] |
|------|----|----|-----------|----------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 2b   | Al | Br | >500      | —              | —                            | —                             | —                                  |
| 2c   | Al | Cl | >500      | —              | —                            | —                             | —                                  |
| 2d   | Al | Me | 417(1)    | 78(2)          | 65(2)                        | — 64(5)                       | 84(2)                              |
| 2m   | Al | Me | 415(1)    | 52(12)         | 52(10)                       | — 92(23)                      | 80(10)                             |
| 3b   | Ga | Br | 438(1)    | 59(7)          | 56(9)                        | — 94(20)                      | 84(9)                              |
| 3c   | Ga | Cl | 438(1)    | 54(9)          | 47(11)                       | — 114(25)                     | 81(11)                             |
| 3d   | Ga | Me | 306(1)    | 52(2)          | 41(2)                        | — 82(5)                       | 66(2)                              |
| 3m   | Ga | Me | 301(1)    | 47(2)          | 45(3)                        | — 69(10)                      | 65(3)                              |
| 4b   | In | Br | 342(1)    | 36(8)          | 37(8)                        | — 110(22)                     | 70(7)                              |
| 4c   | In | Cl | 295(1)    | 21(2)          | 18(6)                        | — 162(19)                     | 66(6)                              |
| 4d   | In | Me | 285(1)    | 52(7)          | 49(1)                        | — 46(4)                       | 63(1)                              |
| 4m   | In | Me | 267(1)    | 32(5)          | 29(3)                        | — 107(10)                     | 61(3)                              |
| 5m   | Tl | Me | <220      | —              | —                            | —                             | —                                  |

fundenen Koaleszenztemperaturen der Dimethylsilylgruppe, die allen Verbindungen gemeinsam ist, sind in Tab. III zusammengestellt. In die Tab. III ebenfalls aufgenommen sind die aus der Analyse der temperaturabhängigen Linienformänderung der Signale abgeleiteten Größen  $E_a$  (Aktivierungsenergie),  $\Delta H^\ddagger$  (Aktivierungsenthalpie),  $\Delta S^\ddagger$  (Aktivierungsentropie) und  $\Delta G^\ddagger$  (Freie Aktivierungsenthalpie). Bei der Auswertung wurde zunächst die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ermittelt [10–14] und dann über die Arrhenius- bzw. Eyring-Gleichung die obigen Kenngrößen errechnet [15, 16]. Um die  $\Delta G$ -Werte besser vergleichen zu können, haben wir sie nach der Gibbs-Helmholtz-Beziehung [16] auf die Temperatur von 298 K „normiert“. Es wurde durch unabhängige Messungen sichergestellt, daß Konzen-

trationsänderungen in den Proben keinen Einfluß auf die Koaleszenztemperaturen hatten. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die temperaturabhängige Änderung des Spektrums durch einen intramolekularen Vorgang ausgelöst wird.

Die Lebensdauer des Moleküls in einem bestimmten Ausgangszustand kann für die untersuchten Verbindungen errechnet werden [10–14, 16] und ist als anschauliche Größe in Tab. IV aufgeführt.

Die deuterierten Derivate **2d**, **3d** und **4d** besitzen etwas höhere Koaleszenztemperaturen und mithin auch höhere Aktivierungsenergien und freie Aktivierungsenthalpien (Tab. III) als die nicht deuterierten **2m**, **3m**, **4m** [17].

In Tab. V sind für die Verbindungen **2m**, **3m**, **4m** bzw. **2d**, **3d**, **4d** die Koaleszenztemperaturen und

| Verbindung | 2d | 2m | 3b | 3c | 3d   | 3m   | 4b   | 4c   | 4d   | 4m   |
|------------|----|----|----|----|------|------|------|------|------|------|
| $t_L$ (s)  | 89 | 19 | 95 | 28 | 0,06 | 0,05 | 0,30 | 0,05 | 0,02 | 0,01 |

Tab. IV. Lebensdauer  $t_L$  ( $1/k$ ) der Verbindungen  $^t\text{BuN}(\text{H})-\text{SiMe}_2-\text{N}(^t\text{Bu})-\text{ElX}_2$  bzw.  $^t\text{BuN}(\text{D})-\text{SiMe}_2-\text{N}(^t\text{Bu})-\text{ElX}_2$  in einer definierten strukturellen Anordnung bei 298 K.

| Verbindung        | $T_c(\text{Me}_2\text{Si})$ [K] | $\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol] | $T_c(\text{Me}_2\text{El})$ [K] | $\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol] |
|-------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| <b>2m</b> (El=Al) | 415                             | 91(1)                        | 408                             | 90(1)                        |
| <b>3m</b> (El=Ga) | 301                             | 65(1)                        | 297                             | 65(1)                        |
| <b>4m</b> (El=In) | 267                             | 58(1)                        | 255                             | 56(1)                        |
| <b>2d</b> (El=Al) | 417                             | 92(1)                        | 413                             | 91(1)                        |
| <b>3d</b> (El=Ga) | 306                             | 67(1)                        | 300                             | 66(1)                        |
| <b>4d</b> (El=In) | 285                             | 62(1)                        | 275                             | 60(1)                        |

Tab. V. Koaleszenztemperaturen  $T_c$  des  $\text{Me}_2\text{Si}$ - und des  $\text{Me}_2\text{El}$ -Signales im Vergleich und die für den jeweiligen Koaleszenzpunkt berechneten freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  für die Verbindungen **2m**, **3m**, **4m**, **2d**, **3d** und **4d**.

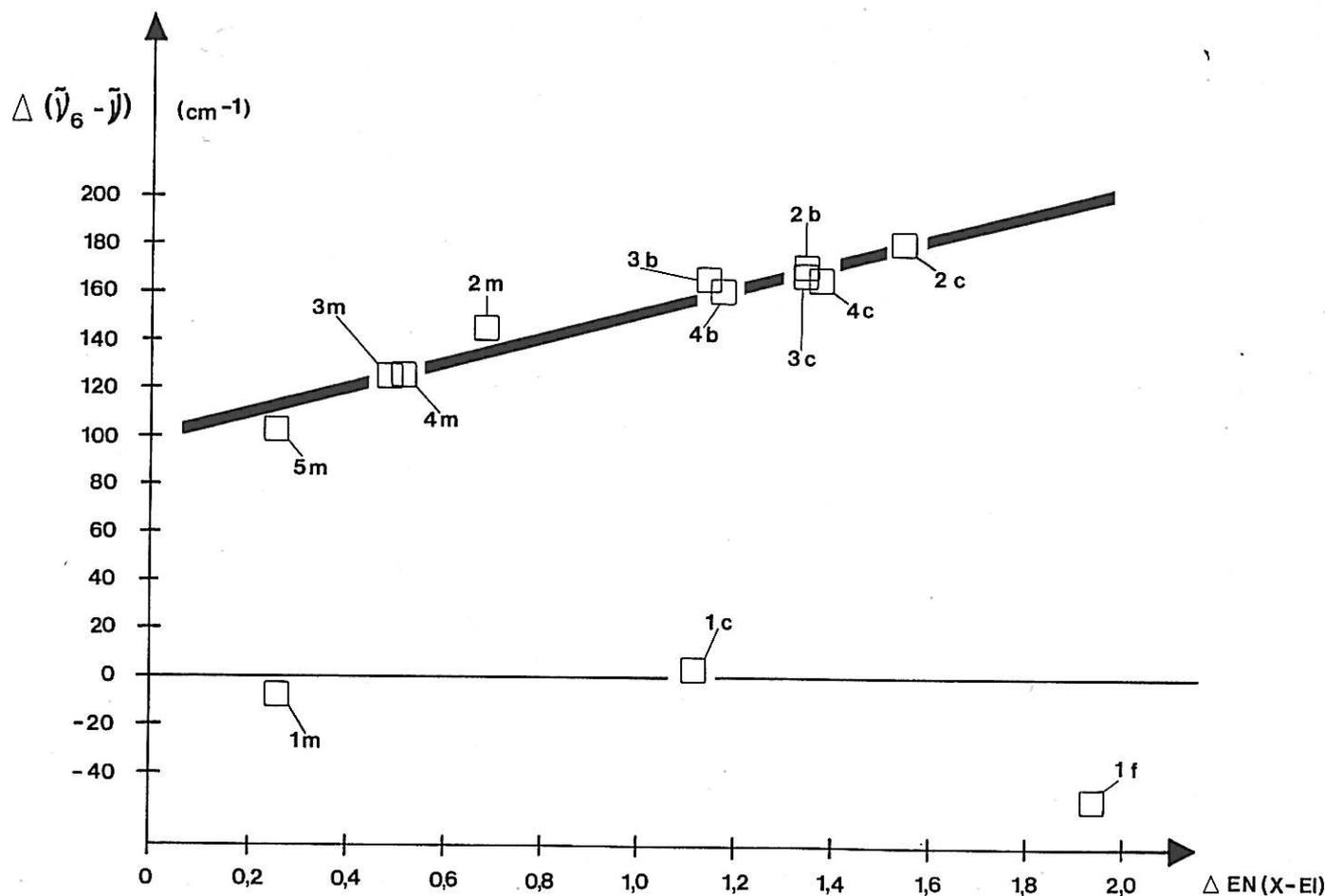


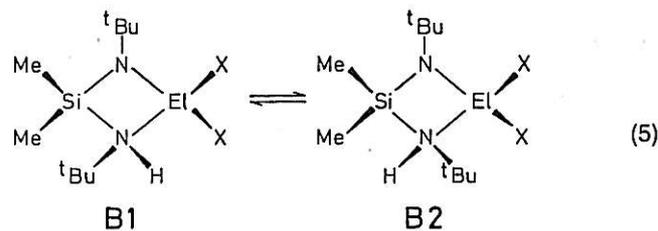
Abb. 2. Auftragung der Differenz der Wellenzahlwerte der N-H-Streckschwingungen  $\Delta \bar{\nu}_H = \bar{\nu}_6 - \bar{\nu}$  gegenüber den Elektronegativitätsdifferenzen  $\Delta EN$  des jeweiligen Elementes EI und des Substituenten X.

die kinetischen Kenngrößen für das Dimethylelements signal  $ElMe_2$  nochmals getrennt angegeben. Es fällt auf, daß alle Werte niedriger als diejenigen des Dimethylsilylsignals sind.

### Diskussion der Ergebnisse

Die  $^1H$ -NMR-Untersuchungen belegen, daß an den Molekülen  $H(tBu)N-SiMe_2-N(tBu)ElX_2$  in Abhängigkeit der Temperatur Strukturänderungen eintreten. Diese sind streng reversibel, intramolekular und dynamischer Natur. Während der in der Kristallstruktur gefundene Cyclus **B** [1] auch in Lösung bei tiefen Temperaturen vorliegt, was aus der Aufspaltung des Dimethylsilylsignales (bzw. falls vorhanden, des  $Me_2El$ -Signales) folgt, so geht diese starre Struktur oberhalb des Koaleszenzpunktes verloren. Die einfachste Erklärung hierfür ist eine ge-

genüber der NMR-Frequenz schnelle Bewegung entsprechend des Gleichgewichtes (5).

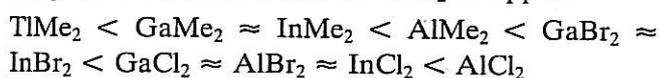


Das Enantiomere **B1** geht dabei in das spiegelbildliche **B2** über (in beiden Molekülen befindet sich ein Chiralitätszentrum in Form des vierbindigen Stickstoffatoms).

Man kann eindeutig zeigen, daß z.B. ein intramolekularer Wasserstoffübergang von einem Stickstoffatom zum anderen diesen Prozeß nicht auslöst.

Zum einen sollten sich hierbei die chemischen Verschiebungen der *tert*-Butylgruppen an den beiden Stickstoffatomen angleichen und ein „entartetes“ Singulett hervorrufen, und zum anderen sollten auch die Geschwindigkeitskonstanten bei einem H/D-Austausch wesentlich unterschiedlicher sein (vgl. Tab. VI). Die gemessenen, in Tab. VI aufgeführten Isotopeneffekte liegen deutlich unter denjenigen, die man bei einem primären Isotopeneffekt erwarten würde (Bindungsbruch) und befinden sich in der Größenordnung sekundärer Isotopeneffekte [18, 19]. Es folgt hieraus, daß im untersuchten Temperaturbereich das Wasserstoffatom *nicht* wandert.

Die Stärke der intramolekularen Wechselwirkung der Stickstoffatome in **B** mit den Lewis-sauren Metallzentren läßt sich annähernd aus der N-H-Wellenzahl ablesen (siehe weiter vorne), die weitgehend den Elektronegativitätsdifferenzen von El und X folgt (Abb. 1). Qualitativ ergibt sich folgende Reihe steigender Lewis-Azidität der  $\text{ElX}_2$ -Gruppen:



Tab. VI. Isotopeneffekt bei der jeweiligen Koaleszenztemperatur  $T_c$ , dargestellt als Quotient  $k_H/k_D$ . Die gemessenen Werte (gem.) werden mit berechneten (ber.) verglichen, denen ein „primärer Isotopeneffekt“ zugrunde gelegt ist (nach Lit. [18]):

$$k_H/k_D (\text{ber.}) = \exp[(\bar{\nu}_H - \bar{\nu}_D) \cdot (h \cdot c) / (2 \cdot k_B \cdot T)]$$

$h$  (Plancksches Wirkungsquantum) ·  $c$  (Lichtgeschwindigkeit),  $k_B$  (Boltzmannkonstante) ·

| Verbindung | $T_c$ [k] | $k_H/k_D$ (gem.) | $k_H/k_D$ (ber.) |
|------------|-----------|------------------|------------------|
| 2m/2d      | 415       | 1,09             | 4,25             |
| 3m/3d      | 301       | 1,29             | 7,52             |
| 4m/4d      | 267       | 2,01             | 8,33             |

Diese Reihenfolge ist generell vergleichbar mit Ergebnissen, die aus der Bestimmung der Bildungsenthalpien von Aminkomplexen der entsprechenden  $\text{ElX}_3$ -Verbindung erhalten wurden [20–26].

Eine Auftragung der aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ermittelten Koaleszenztemperaturen  $T_c$  oder der daraus abgeleiteten freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_{298}$  bei 298 K gegenüber den N-H-Wellenzahlen (siehe Abb. 3), ergibt keinerlei lineare Abhängigkeit selbst unter Berücksichtigung der Fehlerbreiten.

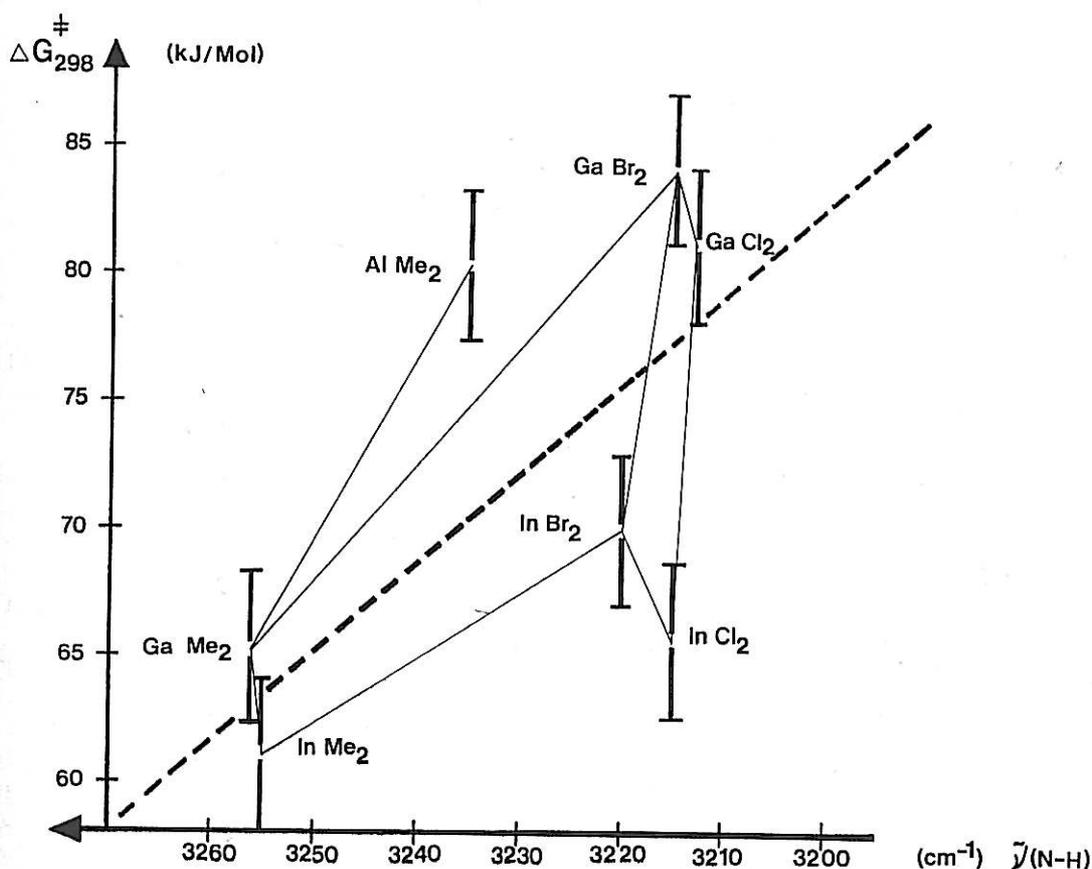


Abb. 3. Korrelation zwischen der Wellenzahl der N-H-Schwingung  $\bar{\nu}(\text{N-H})$  und der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  bei 298 K für einige Verbindungen  $^t\text{BuN}(\text{H})-\text{SiMe}_2-\text{N}(^t\text{Bu})-\text{ElX}_2$ .

Man muß hieraus den Schluß ziehen, daß die beobachtete intramolekulare Dynamik nicht *nur* von der Säurestärke des  $ElX_2$ -Fragmentes bestimmt wird, auch wenn in grober Vereinfachung die benötigte freie Aktivierungsenergie mit abnehmender N-H-Wellenzahl ansteigt (gestrichelte Linie in Abb. 3). Sowohl die deutliche Separation der Gallium- und Indiumverbindungen in unterschiedliche Energiebereiche, als auch das „Abknicken“ der Geraden im Falle **3m-3b-3c** und **4m-4b-4c** zeigt an, daß z. B. Faktoren wie der Atomradius des Metallatoms und Trägheitsmomente, die durch die unterschiedlichen Massen der Substituenten X variieren (siehe [27]), zu berücksichtigen sind.

Vor dem Hintergrund der erhaltenen Meßdaten und deren Wertung schlagen wir für die in Gleichung (5) formulierte Enantiomeren-Umwandlung folgendes Modell vor:

1) Nach Aufbrechen der Akzeptor-Donorbindung zwischen dem vierbindigen Stickstoffatom und dem Metallatom El in **B** sind die  $ElX_2$ -Gruppe um die El-N-Bindung und im Prinzip auch die  ${}^tBu-N(H)$ -Gruppe um die Si-N-Bindung drehbar.

2) Die Drehung der  $N(H){}^tBu$ -Gruppe um die Si-N-Bindung kann von einer Inversion am Stickstoffatom begleitet sein. Vom sterischen Gesichtspunkt aus gesehen erscheint dieser Mechanismus sogar wahrscheinlich, da er eine deutlich geringere „Bewegung“ der *tert*-Butylgruppe zur Folge haben sollte [12].

3) Die negativen Aktivierungsentropien beim Durchlaufen des Übergangszustandes **A** (Tab. III) weisen auf höhere Bindungsordnungen im Vergleich zu **B** hin. Ob hierfür Rückbindungen vom  $p_\pi-d_\pi$ -Typ in der Si-N-Bindung und solche vom  $p_\pi-p_\pi$ -Typ in der El-N-Bindung verantwortlich sind, bleibt offen.

4) Nach Neuordnung der Gruppen schließt sich wieder die offene Form **A** zur cyclischen Form **B**. Vom Übergangszustand aus gesehen ist die Bildung der Enantiomeren **B1** und **B2** gleich wahrscheinlich. Beide Enantiomere kommen auch in einer gemeinsamen Kristallstruktur (siehe **2c** [1]) vor.

Der vorgeschlagene „Bewegungsablauf“ läßt sich in folgende bildhafte Darstellung überführen:



### Experimenteller Teil

Sämtliche Darstellungsverfahren erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter  $N_2$  in Stock'schen Vakuumapparaturen. Zur Aufnahme der IR-Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung: Perkin-Elmer 157 G, Beckmann IR 4260, Perkin-Elmer, Infrared Spectrometer 597. Die  ${}^1H$ -NMR-Spektren wurden in Abhängigkeit von der Temperatur auf einem Bruker WP 80 mit einer modifizierten Kühlanlage (A. Kempf) gemessen, die  ${}^{13}C$ -Spektren auf einem Bruker AM 400. Massenspektren erhielten wir auf einem Varian-MAT CH-7 (GBF, Braunschweig-Stöckheim). Die C-, H-, N-, Cl-, Br-Analysen wurden von der Firma Beller, Göttingen, durchgeführt; die Bestimmung von Al, Ga, In erfolgte naßchemisch.

Die Auswertung der Spektren bzw. Berechnung der  $\Delta H^\ddagger$ -,  $\Delta S^\ddagger$ - und  $\Delta G^\ddagger$ -Werte und von  $E_a$  erfolgte

nach bekannten Verfahren (siehe allg. Teil) und sind samt Fehlerbetrachtung in der Dissertation von A. Belo dokumentiert [27].

#### *1,3-Di-tert-butyl-4,4-difluoro-1-hydro-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-borabutan (1f)*

Zu einer Lösung von 2,41 g (6,6 mmol) 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-3-hydro-4-*tert*-butyl-3,5-diaza-4-sila-6-stannaheptan (**7**) [2] in 8 ml Benzol tropft man unter Rühren 6,6 mmol Bortrifluor-Diethyletherat. Die Lösung, aus der polymeres Trimethylfluorstannan ausfällt, wird 30 min auf 40 °C erwärmt. Nach Abtrennen des Niederschlags und Einengen der Lösung werden bei 32 °C/0,001 Torr 1,52 g (92%) einer bei R.T. klaren Flüssigkeit (**1f**) in eine gekühlte Vorlage destilliert. **1f** löst sich leicht in Benzol, Toluol, Diethylether und Hexan.

$C_{10}H_{25}BF_2N_2Si$  (**1f**) (250,20): Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 245 g/mol. Massenspektrum: Peak höchster Masse:  $e/m = 235$  ( $M-CH_3$ )<sup>+</sup>, ber. für  $C_9H_{22}^{11}B^{19}F_2N_2^{28}Si$ . <sup>1</sup>H-NMR in Benzol ( $\delta$ -Werte): 0,25 (3H, Si-CH<sub>3</sub>), 0,33 (3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1,10 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,34 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

Ber. C 48,00 H 10,07 N 11,20,  
Gef. C 47,51 H 9,75 N 10,94.

Elementaranalyse für  $1/n$  (FSnMe<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (182,79):

Ber. C 19,71 H 4,96,  
Gef. C 19,63 H 5,00.

1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dibromo-1-hydro-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutan (**2b**),  
-1,3-diaza-2-sila-4-gallabutan (**3b**) und  
-1,3-diaza-2-sila-4-indabutan (**4b**)

Zu einer Lösung von 1,781 g (8,8 mmol) Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan (**6**) [4] in 6 ml Hexan tropft man unter Rühren eine 1,5 M Lösung von 8,8 mmol Butyllithium in Hexan und kocht anschließend 1,5 h unter Rückfluß. Die Lösung wird anschließend vorsichtig bei -40 °C auf 8,8 mmol des Aluminium-, Gallium- bzw. Indiumtribromids in 10 ml Diethylether gegeben. Der sich zunächst bildende Niederschlag löst sich bei weiterer Zugabe wieder auf. Erst nach Einengen der Reaktionslösung auf ein Drittel ist die Lithiumbromidabscheidung vollendet. Der farblose Niederschlag wird nach Abtrennen über eine sehr feinporige Fritte zweimal mit 2 ml Hexan gewaschen und die vereinigten Filtrate werden unter reduziertem Druck eingeeengt. Der feste Rückstand wird über Sublimation bei 0,001 Torr gereinigt. Die Verbindungen sind leicht löslich in aromatischen Lösungsmitteln, Diethylether und Hexan.

$C_{10}H_{25}AlBr_2N_2Si$  (**2b**) (388,21): Farblose Kristalle, Sbp.: 55 °C/0,001 Torr, Ausbeute: 3,01 g (88%), Fp.: 125 °C. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 392 g/mol. Massenspektrum: Peak höchster Masse:  $e/m = 373$ , ber. für ( $M-CH_3$ )<sup>+</sup> ( $C_9H_{22}^{27}Al^{80}Br_2N_2^{28}Si$ ). <sup>1</sup>H-NMR in Benzol bei 310 K ( $\delta$ -Werte): 0,07 (3H, Si-CH<sub>3</sub>), 0,20 (3H, Si-CH<sub>3</sub>), 1,01 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,26 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

Ber. C 30,94 H 6,49 N 7,22 Br 41,17 Al 6,95,  
Gef. C 31,17 H 6,61 N 7,14 Br 40,98 Al 6,70.

$C_{10}H_{25}Br_2GaN_2Si$  (**3b**) (430,95): Farblose Kristalle, Sdp.: 62 °C/0,001 Torr, Ausbeute: 3,11 g (82%), Fp.: 112 °C. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 415 g/mol. Massenspektrum: Peak höchster Masse:  $e/m = 187$  (Zersetzung!), ber. für  $C_9H_{23}N_2^{28}Si$  ( $Me_2Si(N(H)Bu)_2-CH_3$ )<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H-NMR in Benzol bei 310 K ( $\delta$ -Werte): 0,07 (3H, Si-CH<sub>3</sub>),

0,19 (3H, SiCH<sub>3</sub>), 1,00 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,24 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

Ber. C 27,87 H 5,85 N 6,50 Br 37,09 Ga 16,18,  
Gef. C 27,91 H 5,89 N 6,47 Br 36,91 Ga 15,30.

$C_{10}H_{25}Br_2InN_2Si$  (**4b**) (476,05): Farblose Kristalle, Sdp.: 72 °C/0,001 Torr, Ausbeute: 3,56 g (85%), Fp.: 94 °C. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 482 g/mol. Massenspektrum: Peak höchster Masse:  $e/m = 187$  (Zersetzung!), ber. für  $C_9H_{23}N_2^{28}Si$  ( $Me_2Si(N(H)Bu)_2-CH_3$ )<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H-NMR in Benzol bei 310 K ( $\delta$ -Werte): 0,02 (3H, Si-CH<sub>3</sub>), 0,17 (3H, Si-CH<sub>3</sub>), 0,93 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,15 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

Ber. C 25,23 H 5,29 N 5,88 Br 33,57 In 24,15,  
Gef. C 25,43 H 5,39 N 5,89 Br 33,94 In 23,90.

2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-3,5-dideutero-3,5-diaza-4-silaheptan (**11**)

a) *tert*-Butyl-dideuteroamin (**10**)

7,3 ml (0,07 mol) *tert*-Butylamin in 40 ml Diethylether werden unter Eis/Wasser-Kühlung mit 31 ml einer 2,28 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan tropfenweise versetzt. Man kocht 2 h unter Rückfluß und tropft in die abermals auf 0 °C abgekühlte Suspension eine Lösung von 12,95 g (0,065 mol) Trimethylchlorstannan in 30 ml Diethylether. Nach 3 h Kochen unter Rückfluß, Abfiltrieren vom ausgefallenen Lithiumchlorid und Abkondensieren der Lösungsmittel verbleibt ein flüssiger, farbloser Rückstand. Die Destillation bei 45 °C/12 Torr ergibt 12,88 g (84%) von *tert*-Butyltrimethylstannylamin (**8**), das anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums identifiziert werden kann (Benzol als Lösungsmittel,  $\delta$ -Werte: 0,15 (9H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>117</sup>Sn) = 53 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>119</sup>Sn) = 56 Hz), 1,16 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm (abgewandelt nach Lit. [3]).

12,88 g (0,0546 mol) des isolierten *tert*-Butyltrimethylstannylamins (**8**) werden unter leichtem Unterdruck (500 Torr) 18 h auf 125 °C erhitzt. Das entstehende Gemisch wird destillativ aufgetrennt, wobei 6,44 g *tert*-Butyltrimethylstannylamin (**8**) abdestillieren. Die erhaltene Ausgangsverbindung wird abermals thermolysiert. Insgesamt wird diese Thermolyse mit dem jeweils verbleibenden Edukt **8** viermal wiederholt. Die vereinigten Rückstände destillieren schließlich bei 52 °C/0,001 Torr als klare Flüssigkeit. Ausbeute: 9,80 g (90%) an Bis(trimethylstannyl)-*tert*-butylamin (**9**) (<sup>1</sup>H-NMR in Benzol,  $\delta$ -Werte: 0,27 (18H, Sn((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>117</sup>Sn) = 51 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>119</sup>Sn) = 54 Hz), 1,26 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm).

Die so erhaltenen 9,80 g (0,025 mol) Bis(trimethylstannyl)-*tert*-butylamin (**9**) bilden mit 8 ml wasserfreiem Acetonitril ein Gemisch zweier flüssiger

Phasen. Hierzu tropft man 0,5 g (0,025 mol) in 3,5 ml Acetonitril gelöstes D<sub>2</sub>O, wobei die Lösung homogen wird. Das entstehende *tert*-Butyl-dideuteroamin (**10**) wird bei 44 °C über eine Spaltrohrkolonne abdestilliert. Als Ausbeute erhält man 1,65 g (88%) an **10**, das über das IR-Spektrum [28] identifiziert wird. Die chemische Verschiebung der H-Atome der *tert*-Butylgruppe in Benzol beträgt:  $\delta = 0,98$  ppm. Nach Abziehen des Acetonitrils verbleiben 5,34 g (95%) Hexamethyldistannoxan, das über <sup>1</sup>H-NMR und Analyse charakterisiert wird.

$C_6H_{18}OSn_2$  (343,59): <sup>1</sup>H-NMR, Benzol in  $\delta$ -Werten: 0,23 ppm (<sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H–<sup>117</sup>Sn) = 55 Hz, <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H–<sup>119</sup>Sn) = 58 Hz).

Ber. C 20,97 H 5,28,  
Gef. C 20,62 H 5,55.

b) Umsetzung von *tert*-Butyldideuteroamin mit Dimethyldichlorsilan

3,53 g (0,047 mol) *tert*-Butyldideuteroamin in 15 ml Diethylether werden unter Kühlung auf 0 °C tropfenweise mit 20,6 ml einer 2,28 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach zweistündigem Kochen unter Rückfluß läßt man wieder auf 0 °C abkühlen und gibt vorsichtig eine Lösung von 2,86 ml (0,0235 mol) Dimethyldichlorsilan in 8 ml Diethylether hinzu. Abermaliges zweistündiges Aufkochen, Abfiltrieren vom ausgefallenen Lithiumchlorid und Abdestillieren der Lösungsmittel führt zu einer farblosen Flüssigkeit, die über einer Mikrodestillationsapparatur mit Vigreuxkolonne gereinigt wird: man erhält bei 47 °C/7 Torr 3,94 g (82%) des Silyldiamins **11**. Die aus **11** erhaltenen Produkte (siehe unten) bestätigen die analytische Reinheit. <sup>1</sup>H-NMR in Benzol,  $\delta$ -Werte: 0,16 (6H, Si(CH<sub>3</sub>)), 1,18 (18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

*1,3-Di-tert-butyl-1-deutero-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2-sila-4-stannapentan* (**12**)

Die Darstellung von **12** erfolgt analog zu der in Literatur [2] angegebenen Vorschrift der reinen Wasserstoffverbindung. **12** destilliert bei 80 °C/0,001 Torr; die Ausbeute beträgt 91%. <sup>1</sup>H-NMR in Benzol,  $\delta$ -Werte: 0,31 (6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,35 (9H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H–<sup>117</sup>Sn) = 56 Hz und <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>H–<sup>119</sup>Sn) = 58 Hz), 1,18 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,33 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

*1,3-Di-tert-butyl-1-deutero-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutan* (**2d**)

0,654 g (3,2 mmol) **11** in 5 ml Benzol werden unter Rühren mit einer Hexanlösung von 3,3 mmol Aluminiumtrimethyl versetzt, wobei Gasentwicklung auftritt. Nach 30 min werden die Lösungsmittel abkondensiert und der feste Rückstand bei 35 °C/0,001 Torr

sublimiert. Es fallen 0,789 g (95%) von farblosen bei 44 °C schmelzenden Kristallen (**2d**) an.

$C_{12}H_{30}DAIn_2Si$  (259,45): <sup>1</sup>H-NMR in Benzol ( $\delta$ -Werte) bei 310 K: –0,41 (3H, Al–CH<sub>3</sub>), –0,29 (3H, Al–CH<sub>3</sub>), 0,14 (3H, Si–CH<sub>3</sub>), 0,30 (3H, Si–CH<sub>3</sub>), 0,94 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,24 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR bei 310 K, in d<sub>8</sub>-Toluol, entkoppelt: –2,77 (Al–C), 7,84 (Si–C), 8,21 (Si–C), 33,05 (N–C–C), 37,36 (N–C–C), 51,75 (N–C–C), 54,48 (N–C–C) ppm. Molmasse kryoskopisch in Benzol: 272 g/mol.

Ber. C 55,55 H(D) 12,42 N 10,80 Al 10,40,  
Gef. C 55,67 H(D) 12,24 N 10,85 Al 9,80.

*1,3-Di-tert-butyl-1-deutero-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2-sila-4-gallabutan* (**3d**) und *-4-indabutan* (**4d**)

Zu einer Lösung von 1,245 g (0,0034 mol) **12** in 4 ml Benzol tropft man 3,5 mmol von Galliumtrimethyl bzw. Indiumtrimethyl in 4 ml Benzol. Man kocht 2 h unter Rückfluß, entfernt unter vermindertem Druck Zinntetramethyl und Lösungsmittel durch Kondensation in eine Kühlfalle und destilliert den verbleibenden Rückstand über eine Vigreuxkolonne.

$C_{12}H_{30}DGaN_2Si$  (**3d**) (302,19): Farblose Flüssigkeit, die bei etwa 5 °C fest wird, Sdp.: 48 °C/0,001 Torr, Ausbeute: 0,925 g (90%). Molmasse, kryoskopisch in Benzol: 324 g/mol. <sup>1</sup>H-NMR in Benzol bei 310 K ( $\delta$ -Werte): 0,03 (6H, breit, Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,25 (6H, breit, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,91 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,25 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR in d<sub>8</sub>-Toluol bei 310 K, entkoppelt: –0,77 (Ga–C), 6,40 (Si–C), 6,83 (Si–C), 31,49 (N–C–C), 35,73 (N–C–C), 50,61 (N–C–C), 52,25 (N–C–C) ppm.

Ber. C 47,69 H(D) 10,67 N 9,27 Ga 23,07,  
Gef. C 47,92 H(D) 10,65 N 9,25 Ga 24,1.

$C_{12}H_{30}DInN_2Si$  (**4d**) (347,29): Farblose Flüssigkeit mit Sdp.: 65 °C/0,001 Torr, Ausbeute: 1,09 g (92%). <sup>1</sup>H-NMR in Benzol bei 310 K ( $\delta$ -Werte): 0,06 (6H, In(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,26 (6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,91 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,25 (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR in d<sub>8</sub>-Toluol bei 310 K, entkoppelt: –2,82 (In–C), 7,03 (Si–C), 32,13 (N–C–C), 36,75 (N–C–C), 50,82 (N–C–C), 51,60 (N–C–C) ppm.

Ber. C 41,50 H(D) 9,28 N 8,07,  
Gef. C 41,65 H(D) 9,07 N 8,16.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Herr A. Kempf, vom hiesigen Institut, modifizierte die Kühlanlage der Firma Bruker für unsere Bedürfnisse und unterstützte uns bei der Messung, wofür ihm ebenso gedankt sei.

- [1] M. Veith, H. Lange, O. Recktenwald und W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **294**, 273 (1985).
- [2] M. Veith, H. Lange, A. Belo und O. Recktenwald, *Chem. Ber.* **118**, 1600 (1985).
- [3] K. Jones und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944.
- [4] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **47**, 498 (1964).
- [5] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, S. 7, Plenum Press, New York 1978.
- [6] J. P. Oliver, *Adv. Organomet. Chem.* **15**, 235 (1977).
- [7] H. Schäfer, *Angew. Chem.* **88**, 775 (1976).
- [8] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 215 (1961).
- [9] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, S. 30, Thieme, Stuttgart 1982.
- [10] A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jonas und R. A. Meinzner, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3185 (1966).
- [11] H. G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuß und R. Mecke, *Spectrochem. Acta* **22**, 623 (1966).
- [12] H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970).
- [13] G. Binsch, *Topics in Stereochemistry*, **Vol. 3**, S. 11, Interscience, New York 1968.
- [14] H. Friebolin, *NMR-Spektroskopie*, S. 79, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [15] A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- [16] G. M. Barrow, *Physikalische Chemie*, **Bd. 3**, S. 304, Vieweg, Braunschweig 1974.
- [17] H. Simon und D. Palm, *Angew. Chem.* **78**, 993 (1966).
- [18] A. V. Willi, *Isotopeneffekte bei chemischen Reaktionen*, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- [19] E. A. Halevi, in S. G. Cohen, A. Steitwieser (Jr.) und R. W. Taft (Herausg.): *Progress in Physical Organic Chemistry*, **Vol. 1**, S. 109, Interscience, New York 1964.
- [20] C. H. Henrickson, D. Duffy und D. P. Eyman, *Inorg. Chem.* **7**, 1047 (1968).
- [21] F. G. Stone, *Chem. Rev.* **58**, 101 (1958).
- [22] D. D. Eley und H. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1319 (1954).
- [23] J. W. Wilson und I. J. Worall, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 316.
- [24] J. W. Wilson und I. J. Worall, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 392.
- [25] N. N. Greenwood und T. S. Soivastara, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 267.
- [26] N. N. Greenwood und D. J. Prince, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2876.
- [27] A. Belo, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* 1985.
- [28] A. Y. Hirakawa und M. Tsuboi, *Proc. Int. Symp. Mol. Struct. Spectrosc.*, A 107, Tokyo 1962.