

Stickstoffverbindungen von Elementen der dritten Hauptgruppe mit intra- und intermolekularen Donor-Akzeptor-Bindungen, V [1] Spezielle Gallium- und Indiumamide mit Alkoxogruppen

Nitrogen Compounds of Elements of the Third Main Group with Intra- and Intermolecular Donor Acceptor Bonds, V [1]
Special Gallium and Indium Amides with Alkoxo Groups

M. Veith* und J. Pöhlmann

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

Z. Naturforsch. **43b**, 505–512 (1988); eingegangen am 28. Dezember 1987

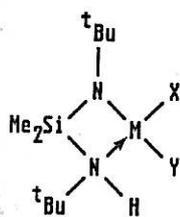
Synthesis, Chelated Metal Atoms, Intramolecular Rearrangements, Equilibria Followed by ^1H NMR

The lithium alkoxoamidodisilane $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})\text{Li})_2$ (**4**) and its trimethyltin derivative $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})\text{SnMe}_3$ (**7**) have been used, to introduce the ligand $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu}) = \text{L}$ into molecular compounds of gallium and indium. The following molecules were synthesized: $\text{L}-\text{M}(\text{Me})\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Ga}$ (**5**), In (**6**)), $\text{L}-\text{InMe}_2$ (**8**), $\text{L}-\text{InX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**9**), Br (**10**)), L_2InX ($\text{X} = \text{Cl}$ (**11**), Br (**12**)) and $\text{L}_2\text{Ga}_2\text{Cl}_2$ (**22**). The ligand L is assumed to chelate the metal atom on the basis of temperature dependent ^1H NMR spectra. The chelating effect is more pronounced in the gallium derivatives than in the indium analogues. Equilibria between $\text{L}_2\text{InX}/\text{InX}_3$ and LInX_2 have been observed in diethylether solutions. No metal(I) derivatives LGa or LIn could be isolated. $\text{L}_2\text{Ga}_2\text{Cl}_2$ (**22**), formally containing gallium(II), can be sublimed without decomposition at 110°C *in vacuo*.

Einleitung

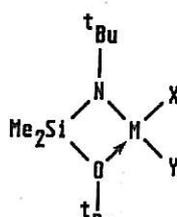
Im Zuge unserer Untersuchungen zur intramolekularen Absättigung von Lewis-sauren Zentren in Verbindungen der allgemeinen Formel **1** (siehe [2, 3]) interessierte uns die Frage nach der Existenz von Molekülen des Typs **2**.

dungen haben [2], was sich durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektroskopie nachweisen lassen sollte. Außerdem waren wir an Verbindungen interessiert, die formal aus **2** durch reduktive Eliminierung von XY entstehen. Einen Vertreter dieser Substanzklasse, die Thalliumverbindung **3**, konnten wir vor einigen Jahren synthetisieren [4].

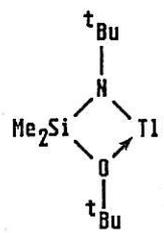


1

$\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$



2



3

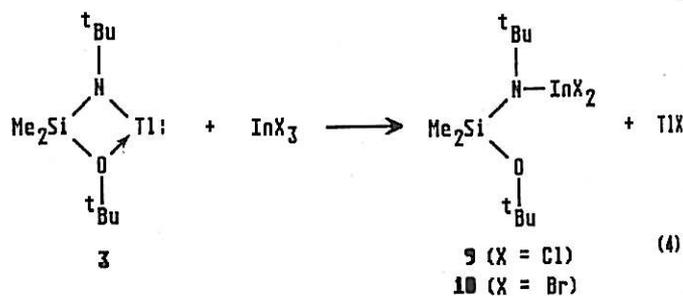
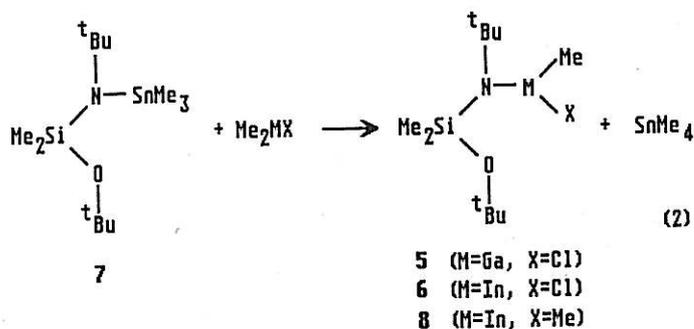
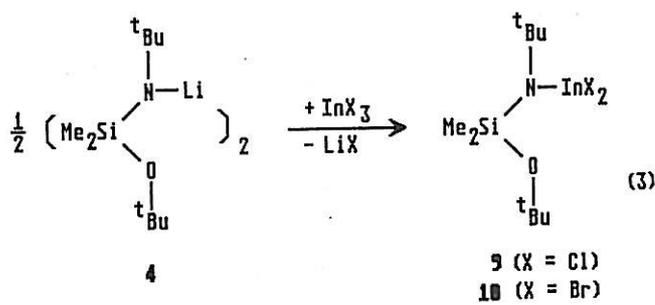
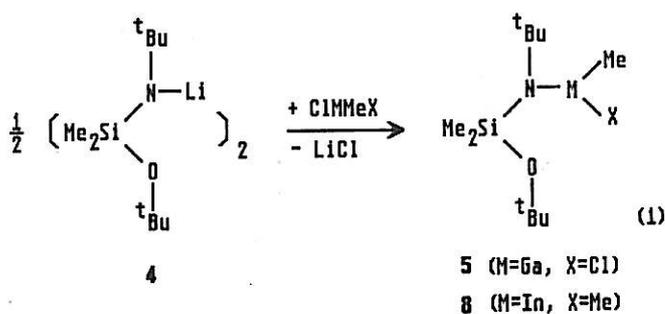
Der Austausch der NH -Gruppe in **1** durch ein Sauerstoffatom sollte Konsequenzen für die Dynamik der Drehung der MXY -Gruppe um die $\text{M}-\text{N}$ -Bin-

Zur Darstellung der Verbindungen mit Ga(III) und In(III)

In Anlehnung an Methoden, die wir zur Synthese von **1** entwickelt hatten, lassen sich Moleküle des Typs **2** nach Gl. (1) oder (2) darstellen [5].

Während die vom Lithium-alkoxoamidodisilan **4** [4] ausgehende Reaktion zu relativ geringen Ausbeuten

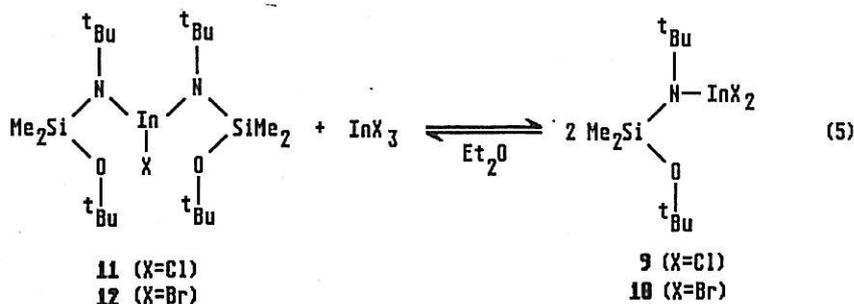
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Veith.



an 5 oder 8 führt und zur Darstellung von 6 nicht geeignet ist, hat die Umsetzung von 7, das aus 4 einfach zugänglich ist (siehe experimentellen Teil), mit Me_2MX den Vorteil, daß sie ohne Salzbildung verläuft. Dadurch wird weniger Gallium- bzw. Indiumverbindung mitausgefällt, was eine erhebliche Ausbeuteerhöhung bedeutet. Auch ist das Tetramethylstannan einfach von 6 oder 8 zu trennen. 5, 6 und 8 werden durch Destillation oder Sublimation rein erhalten.

Die den Verbindungen 6 bzw. 8 entsprechende Dichlor- oder Dibromverbindung (die Dichlorgalliumverbindung wurde bereits früher beschrieben [5]) kann in Analogie zu Gl. (1) entweder aus 4 erhalten werden (Gl. (3)) oder durch Umsetzung von Trihalogenindium mit der Thalliumverbindung 3 (Gl. (4)).

Wegen der Schwerlöslichkeit von Indiumtrichlorid bzw. -tribromid in Benzol oder Toluol muß Diethylether als Lösungsmittel verwendet werden. Dies hat jedoch den Nachteil, daß Lithium- bzw. Thalliumhalogenid nicht quantitativ ausfällt und das Etheraddukt des Indiumtrihalogenids nicht vollständig abreagiert. Verfolgt man die Reaktionen (3) und (4) über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, so findet man, daß – unabhängig vom vorgegebenen Molverhältnis der Edukte – nicht 9 und 10 die Primärprodukte der Reaktion sind, sondern disubstituierte Indiumhalogenide 11 bzw. 12. Diese können direkt nach Zusammengeben der Reaktionskomponenten auch isoliert werden. Erst nach längerem Stehen bzw. bei höherer Temperatur setzen sich schließlich 11 bzw. 12 dann auch zu den gewünschten Verbindungen 9 oder 10 um (Gl. (5)).



Bezogen auf die Ausbeuten der Endprodukte ist die günstigere Darstellungsmethode von **9**, **10**, **11** und **12** diejenige, die von der Thalliumverbindung **3** ausgeht. Das in (5) formulierte Gleichgewicht liegt unterhalb 0 °C auf der linken Seite und verschiebt sich bei höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit auf die rechte.

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **6**, **8**, **9**, **10**, **11** und **12** bestehen aus drei Singulets, die durch die Resonanzen der Wasserstoffatome in den *tert*-Butylgruppen an den Sauerstoff- und Stickstoffatomen und in den Methylgruppen des Siliciums hervorgerufen werden.

Bei den Verbindungen **8**, **9** und **10** ist ein derartiges Spektrum in jedem Fall zu erwarten, unabhängig davon, ob in der Verbindung eine intramolekulare Lewis-Säure-Base-Bindung vom Sauerstoff zum Indiumatom vorliegt oder nicht. Eine intramolekulare Koordinationsabsättigung am Indiumatom würde einen Vierring bedingen, dem in erster Näherung *m*(C_s)-Symmetrie zukommen sollte, und der damit zur chemischen Äquivalenz der beiden Methylsilylgruppen führt.

Anders stellt sich die Situation bei **6** und den beiden Bis(chelaten) **11** und **12** dar. Ein intramolekularer Ringschluß bei **6** führt wegen der asymmetrischen Substitution am Indiumatom zu unterschiedlichen chemischen Umgebungen bei den Methylgruppen am Silicium: im Spektrum erwartet man in einem solchen Fall zwei diskrete Singulets. Dies ist aber nicht der Fall und selbst bei 200 K ist weiterhin nur ein Signal für die Methylsilylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum von **6** zu erkennen. Bei **11** und **12** sollten intramolekulare Säure-Base-Kontakte zu einer fünf-fachen Koordination am Indiumatom führen und damit zu einer trigonal bipyramidalen Koordinationsfigur. Die viergliedrigen Chelatringe sollten wegen der

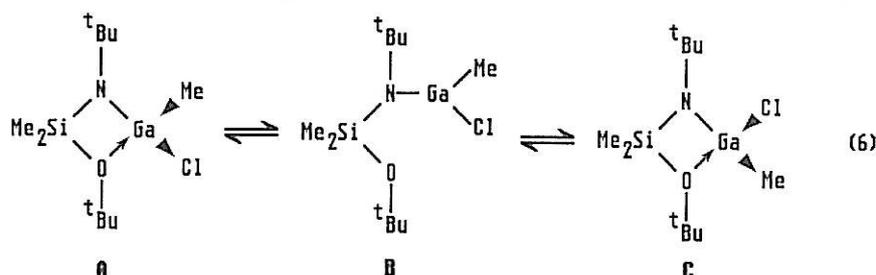
Ringgröße am Indiumatom jeweils axial/äquatoriale Positionen einnehmen und so ebenfalls zu asymmetrischen Umgebungen an den Dimethylsilylgruppen führen. Jedoch zeigen auch in diesen Fällen (**11**, **12**) die ¹H-NMR-Spektren im Methylsilylbereich nur ein einziges Signal.

Während beim Indiumderivat **6** bis 200 K keine Änderung im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden konnte, bewirkt eine Temperaturniedrigung unterhalb 290 K bei der Galliumverbindung **5** das erwartete Aufspalten des Dimethylsilylsignals in zwei Singulets (Formel **A**). Dieses cyclische Enantiomere **A** wandelt sich offenbar, wie bei den entsprechenden Aminverbindungen **1** [2], in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht über den acyclischen Übergangszustand **B** in das spiegelbildliche Enantiomere **C** um (Gl. (6)).

In Tab. I ist die in **5** für das Dimethylsilylsignal gemessene Koaleszenztemperatur *T_c* verglichen mit Koaleszenztemperaturen, die man bei den entsprechenden Aminderivaten vom Typ **1** findet. Es fällt auf, daß *T_c* von **5** niedriger ist als *T_c* von [Me₂Si(*N*'Bu)(*N*{H}'Bu)]GaMe₂ (**13**) und von [Me₂Si(*N*'Bu)(*N*{H}'Bu)]GaCl₂ (**14**) [2]. Bildet man das Mittel aus den beiden letzten Werten, so ergibt sich zu *T_c* von **5** eine Differenz von 81 °C. Für die Indium-

Tab. I. Koaleszenztemperaturen für die Me₂Si-Signale in den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen Me₂Si(X)N(*N*'Bu)E₁Y₂Z.

Bez. der Verb.	X	E ₁ Y ₂ Z	Koaleszenztemp. [K]	Lit.
5	O-'Bu	GaMeCl	288	diese Arbeit
13	(H)N-'Bu	GaMe ₂	301	[2]
14	(H)N-'Bu	GaCl ₂	438	[2]
6	O-'Bu	InMeCl	<200	diese Arbeit
15	(H)N-'Bu	InMe ₂	267	[2]
16	(H)N-'Bu	InCl ₂	295	[2]



verbindung **6** können wir aus dieser Kenntnis und dem Vergleich mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{N}\{\text{H}\}^t\text{Bu})]\text{InMe}_2$ (**15**) und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{N}\{\text{H}\}^t\text{Bu})]\text{InCl}_2$ (**16**) eine Koaleszenztemperatur unterhalb 200 K (Meßgrenze) erwarten, und verstehen, warum wir bis zu dieser Temperatur kein Aufspalten des Me_2Si -Signales beobachten. Tauscht man andererseits das Galliumatom in **5** durch das elektrophilere Aluminiumatom aus, was zur Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})\text{Al}(\text{Me})\text{Cl}$ (**17**) führt [6], so erhält man bereits bei Raumtemperatur zwei Signale für die Me_2Si -Gruppe [6].

Man muß aus den Daten den Schluß ziehen, daß wie bei den cyclischen Amidinen **1** auch bei **5**, **6** bzw. **17** intramolekulare Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen auftreten, die zu Ringstrukturen führen (Gl. (6)). Die Bindung Sauerstoff-Metall ist jedoch eindeutig schwächer als die analoge Bindung Stickstoff-Metall in **1**, wie aus den niedrigeren Koaleszenztemperaturen abzulesen ist (siehe jedoch auch ausführliche Diskussion in Lit. [2]). Diese Tatsache und eventuell auch sterische Erfordernisse erklären auch die unerwarteten Singulets für die Me_2Si -Gruppe in den Spektren von **11** und **12** (siehe oben).

Versuche zur Darstellung molekularer „Chelate“ von niederwertigem Gallium bzw. Indium

Die zu **3** analogen Moleküle mit einwertigem Gallium bzw. Indium **18** bzw. **19** sollten sich prinzipiell durch Reduktion einer entsprechenden dreiwertigen

Stufe oder durch Substitution des Lithiumatoms in **4** durch Ga(I) oder In(I) darstellen lassen (Gl. (7)); jedoch führten beiden Verfahren nicht zum Ziel.

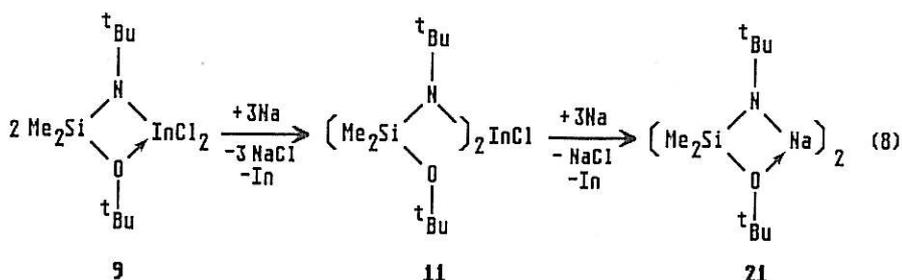
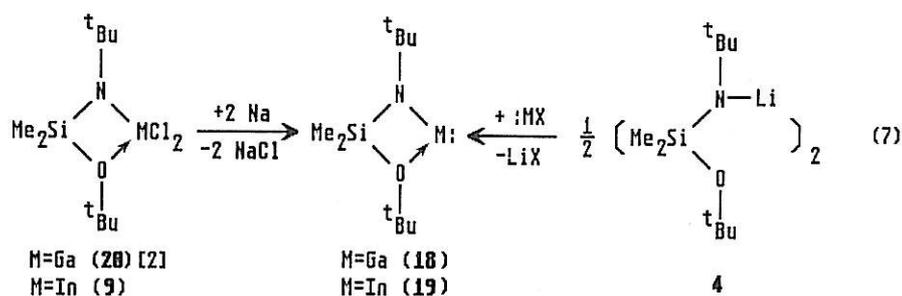
Während man bei der Reduktion mit Natrium im Falle des Eduktes **20** [5] ein unauftrennbares Gemisch erhält, konnten wir im Falle des Eduktes **9** die Reaktionsprodukte aufklären (Gl. (8)).

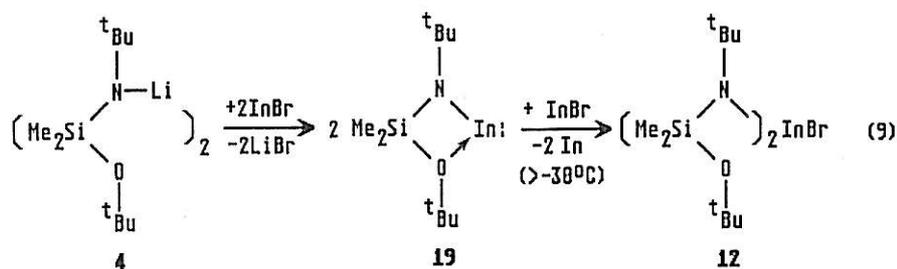
Je nach Reaktionsführung kann man aus **9** ausschließlich **11** oder **21** erhalten, wie im experimentellen Teil ausgeführt. **21** ist die zur Lithiumverbindung **4** analoge Natriumverbindung, die sich auch nach anderen Verfahren darstellen läßt [7]. Sie ist wie **4** nach Röntgenstrukturanalyse als Dimeres zu formulieren [7]. Man kann annehmen, daß die Reduktion von **9** zum nullwertigen Indium über Zwischenstufen mit ein- oder zweiwertigem Indium verläuft.

Setzt man bei -40°C Indium(I)bromid mit dem Lithiumsalz **4** um, so kann man ^1H -NMR-spektroskopisch in der Tat eine Zwischenstufe nachweisen, die sich durch drei scharfe Signale zu erkennen gibt (siehe Tab. II). Erwärmt man diese Lösung über

Tab. II. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (δ -Werte, Benzol als Lösungsmittel) von **3** [4] mit der Zwischenstufe **19** von Gl. (9).

Verbindung	Si-CH ₃	C-CH ₃
3	0,43 (6H, s)	1,17 (9H, s), 1,32 (9H, s)
19	0,36 (6H, s)	1,15 (9H, s), 1,30 (9H, s)



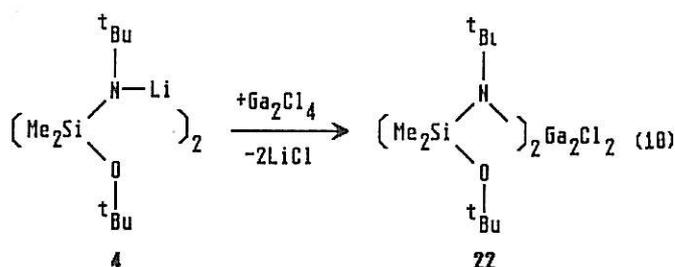


-30 °C, so scheidet sich metallisches Indium ab und es bildet sich die Indium(III)-verbindung **12**. Dabei verschwindet gleichzeitig die orangegelbe Farbe der Lösung. Eine mögliche Erklärung für diese Disproportionierung ist in Gl. (9) formuliert, die die instabile Zwischenstufe **19** beinhaltet.

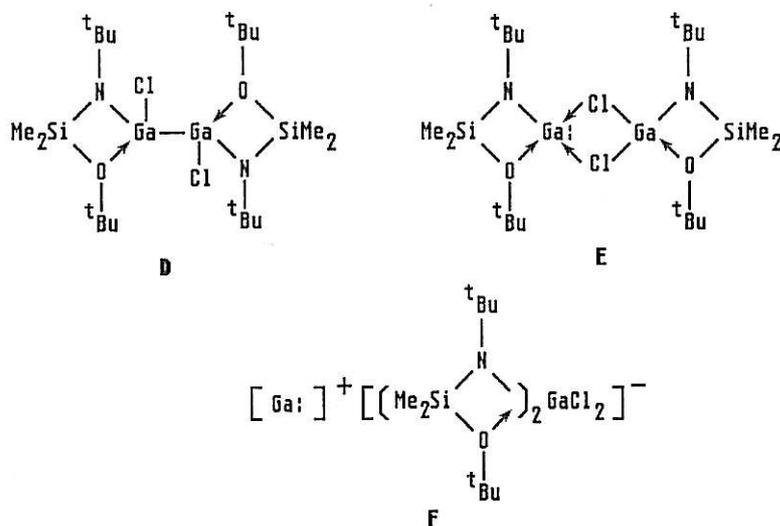
Die gefundenen chemischen Verschiebungen der Zwischenstufe **19** sind nicht mit denjenigen des Lithiumsalzes **4** [4] oder mit denjenigen von **10** zu vereinbaren und liegen in einem Bereich, in dem die Resonanzen der tiefgelben Verbindung **3**, die zu **19** analog ist, gefunden werden (Tab. II). Die Disproportionierung von Indium(I)-verbindungen in organischen Lösungsmitteln wurde unter etwa gleichen Bedingungen auch von anderen Autoren beschrieben [8].

Wegen der Instabilität von Gallium(I)-bromid [9] läßt sich eine zur Gl. (9) äquivalente Umsetzung nicht durchführen. Wir sind deshalb auf die Gemischtvalenzverbindung $\text{Ga}^{\text{I}}\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ ausgewichen und haben diese ebenfalls mit dem Lithiumsalz **4** reagieren lassen. Unabhängig vom vorgegebenen Molverhältnis erhält man (nach spektroskopischem Be-

fund) die Verbindung **22** neben Lithiumchlorid. Die Reaktion läuft bereits bei -40 °C ab, wobei ein unbekanntes, thermolabiles, schwerlösliches und gelbes Zwischenprodukt anfällt, das sich oberhalb -20 °C unter Entfärbung der Lösung wieder löst (vgl. auch Gl. (9)).



Die Verbindung **22** kann durch Sublimation im Vakuum rein erhalten werden, ist farblos und löslich in unpolaren Lösungsmitteln. Die Molmassenbestimmung in Benzol steht im Einklang mit der Formel **22**. Die Galliumatome sind formal zweiwertig. Mindestens drei unterschiedliche Strukturen müssen für **22** in Erwägung gezogen werden (**D**, **E**, **F**).



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **22** findet man jeweils ein Signal für die *tert*-Butoxo- bzw. *tert*-Butylamino-gruppe und zwei Signale für die Dimethylsilylgruppen. Diese Signalfolge ist gut mit **D** vereinbar, und bei starrer (nicht durch Pseudorotation beeinflusster) Koordination auch für **F**. Bei **E** sollte man zwei Signale pro *tert*-Butoxo- bzw. *tert*-Butylamino-gruppe erwarten! Andererseits sollte **F** aufgrund des ionischen Aufbaus in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol schwerlöslich sein, was im Widerspruch zu den experimentellen Befunden steht; ebenso ist sechsfache Koordination am Galliumatom selten [10] und das Isomere **F** sollte beim Sublimieren zerfallen. Alle Daten sprechen somit bei **22** für die Struktur **D** mit einer Gallium-Gallium-Bindung im Molekül (vgl. auch Lit. [11, 12]). Eine Röntgenstrukturanalyse von **22** scheiterte bisher an unbrauchbaren Einkristallen.

Experimenteller Teil

Alle Manipulationen wurden in modifizierten Stock'schen Vakuumapparaturen unter nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhielten wir auf einem Bruker WP 80 (80 MHz) — angegeben sind δ -Werte, Lösungsmittel ist, wenn nicht anders spezifiziert, Benzol —, Massenspektren auf einem Varian MAT 311 (70 eV). Gallium und Indium wurden, soweit angegeben, komplexometrisch bestimmt [13]. Die C-, H-, N- und Cl-Analysen führte die Firma Beller, Göttingen, durch. Zu den Debye-Scherrer-Aufnahmen benutzen wir eine Kamera der Firma Philips.

2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-3,5-di-*tert*-butyl-2-stanna-3-aza-4-sila-5-oxaoctan (**7**)

0,8 g (4,02 mmol) Trimethylchlorstannan und 0,84 g (4,01 mmol) Si-*tert*-Butoxi-Si,Si-dimethyl-N-lithium-N-*tert*-butylsilazan (**4**) [4] werden in 15 ml Toluol gelöst und 2 h bei R.T. gerührt. Anschließend wird vom ausgefallenen LiCl abfiltriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Es verbleibt eine farblose, ölige Flüssigkeit, die bis -70°C nicht kristallisiert. Ausbeute: 1,3 g (87%) an **7**.

$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{NOSiSn}$ (**7**) (366,21): Massenspektrum: Peak höchster Masse: 352 ($\text{M}-\text{CH}_3^+$), ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{NO}^{28}\text{Si}^{120}\text{Sn}$. $^1\text{H-NMR}$: 0,34 (6H, s, Si- CH_3), 0,41 (9H, s und 15% dd [$^2J(^1\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 53$ Hz,

$^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 55$ Hz], Sn- CH_3), 1,22 (9H, s, C- CH_3), 1,32 (9H, s, C- CH_3) ppm.

Ber. C 42,64 H 9,08 N 3,82,
Gef. C 43,01 H 9,19 N 3,94.

2-Chloro-3-*tert*-butyl-4,4,6,6-tetramethyl-2-galla-3-aza-4-sila-5-oxaheptan (**5**), -2-inda-3-aza-4-sila-5-oxaheptan (**6**) und 2,4,4,6,6-Pentamethyl-3-*tert*-butyl-2-inda-3-aza-4-sila-5-oxaheptan (**8**)

Methode a) 1,46 g (7,00 mmol, bezogen auf Li) der Lithiumverbindung **4** werden in 10 ml Toluol gelöst und zu einer Lösung von 7,0 mmol Methylgalliumdichlorid [14] in Toluol oder einer Suspension von 7,0 mmol Methylindiumdichlorid [15] bzw. Dimethylindiumchlorid [16] in 40 ml Diethylether getropft. Nach 1 h Rühren bei R.T. wird das ausgefallene LiCl abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen (**6**, **8**) bzw. engeengt (**5**). **5** kristallisiert aus Toluol (Ausbeute: 1,87 g (83%)), **6** sublimiert bei $50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr (Ausbeute: 1,80 g (70%)), ist jedoch mit 10% $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})\text{InCl}_2$ (**9**) verunreinigt ($^1\text{H-NMR}$), und **8** verbleibt als öliges Rückstand (1,94 g (80%)), der bei $68-70^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr destilliert.

Methode b) Auf 2,56 g (7,0 mmol) **7** in 5 ml Benzol wird eine äquimolare Menge von Dimethylgalliumchlorid [17], Dimethylindiumchlorid [16] bzw. Trimethylindium [18] in 5 ml Benzol zugetropft und anschließend 1 h am Rückfluß gekocht. Die Reaktionen verliefen nach $^1\text{H-NMR}$ in allen drei Fällen nahezu quantitativ. Zinntetramethyl und Lösungsmittel werden bei **5** vorsichtig abgezogen, wobei **5** auskristallisiert. **6** und **8** werden wie unter a) beschrieben isoliert. Ausbeuten: **5**: 2,10 g (93%), **6**: 2,37 g (92%) ohne Nebenprodukt, **8**: 2,18 g (90%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{ClGaNO}_2\text{Si}$ (**5**) (322,60): Fp.: $29-30^\circ\text{C}$. Sublp.: $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (25°C): 0,23 (6H, s (breit), Si- CH_3), 0,29 (3H, s, Ga- CH_3), 1,11 (9H, s, C- CH_3), 1,23 (9H, s, C- CH_3) ppm. Bei 240 K: 0,11 (3H, s, Si- CH_3), 0,28 (3H, s, Si- CH_3), 0,30 (3H, s, Ga- CH_3), 1,11 (9H, s, C- CH_3), 1,23 (9H, s, C- CH_3) ppm. Koaleszenzpunkt vgl. Tab. I.

Ber. C 40,95 H 8,44 N 4,34 Ga 21,61,
Gef. C 40,94 H 8,17 N 4,39 Ga 22,03.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{ClInNO}_2\text{Si}$ (**6**) (367,70): Sublp.: $50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. Massenspektrum: Peak höchster Masse: 369 (M^+), ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{27}^{37}\text{Cl}^{115}\text{InNO}^{28}\text{Si}$. $^1\text{H-NMR}$: 0,30 (6H, s, Si- CH_3), 0,45 (3H, s, In- CH_3), 1,14 (9H, s, C- CH_3), 1,35 (9H, s, C- CH_3) ppm. Bei 200 K keine Änderung in der Signalfolge!

Ber. C 35,93 H 7,40 N 3,81 Cl 9,64,
Gef. C 36,02 H 7,43 N 3,86 Cl 10,68.

$C_{12}H_{30}InNOSi$ (**8**) (347,28): Fp.: 5 °C, Kp.: 70 °C/ 10^{-3} Torr. 1H -NMR: 0,14 (6H, s, In-CH₃), 0,29 (6H, s, Si-CH₃), 1,03 (9H, s, C-CH₃), 1,25 (9H, s, C-CH₃) ppm.

Ber. C 41,50 H 8,71 N 4,03 In 33,06,
Gef. C 41,96 H 8,83 N 4,00 In 32,8.

Umsetzung von **4** bzw. **3** mit Indiumtrichlorid bzw. Indiumtribromid: 2,2,4,4-Tetramethyl-5-tert-butyl-6,6-dichloro- (**9**),

2,2,4,4-Tetramethyl-5-tert-butyl-6,6-dibromo-3-oxa-4-sila-5-aza-6-indahehexan (**10**),

2,2,4,4,8,8,10,10-Octamethyl-5,7-di-tert-butyl-6-chloro- (**11**),

2,2,4,4,8,8,10,10-Octamethyl-5,7-di-tert-butyl-6-bromo-3,9-dioxa-4,8-disila-5,7-diaza-6-indaundecan (**12**)

Methode a) zur Darstellung von **11** und **12**: 4,5 mmol Indiumtrichlorid bzw. -tribromid, in 25 ml Diethylether suspendiert, werden auf 0 °C gekühlt. Hierzu tropft man eine Lösung von 2,26 ml (9 mmol) der Thalliumverbindung **3** in 5 ml Diethylether zu. Die gelbe Farbe der zutropfenden Lösung wird augenblicklich entfärbt unter gleichzeitiger Abscheidung von TlCl. Es wird rasch vom Rückstand getrennt, das Lösungsmittel abkondensiert und der ölige Rückstand in eine zweite Falle umkondensiert (80–90 °C/ 10^{-3} Torr). Ausbeute an **11**: 1,75 g (70%), an **12**: 2,05 g (76%).

Methode b) zur Darstellung von **11** und **12**: Es wird wie unter a) verfahren, nur anstatt der Thalliumverbindung **3** wird das Lithiumsalz **4** in Toluollösung zugesetzt. Als Lösungsmittel verwendet man jedoch Toluol, um das Ausfallen von LiCl bzw. LiBr zu begünstigen. Reinigung der Produkte erfolgt wieder durch Umkondensieren. Ausbeuten an **11**: 1,13 (46%), **12**: 1,13 (42%).

Methode a) zur Darstellung von **9** und **10**: Zu 4,5 mmol Indiumtrichlorid bzw. -tribromid in 25 ml Diethylether wird bei R.T. eine Lösung von 0,756 ml (3 mmol) von **3** in 5 ml Diethylether getropft. Nach 1H -NMR entsteht zunächst **11** bzw. **12** als einziges Reaktionsprodukt. Es wird 1 d gerührt; danach hat sich **11** bzw. **12** vollständig mit InCl₃ bzw. InBr₃ zu **9** und **10** umgesetzt. Es wird vom TlCl getrennt, Lösungsmittel abkondensiert und im Vakuum sublimiert. Dabei ist eine Zersetzung des Rohproduktes (erkenntlich an einem gelben Rückstand) nicht zu vermeiden. Ausbeute an **9**: 0,61 g (53%), an **10**: 0,68 g (48%).

Methode b) zur Darstellung von **9** und **10**: Anstatt der Thalliumverbindung **3** wird das Lithiumsalz **4** in entsprechender Molmenge zugegeben. Als Lösungsmittel verwendet man ein Gemisch aus Toluol und

Diethylether. Auch bei dieser Reaktionsführung bildet sich zunächst **11** und **12** (1H -NMR), die innerhalb von 3 d nicht quantitativ zu **9** und **10** weiterreagieren. (Verhältnis **11**:**9** bzw. **12**:**10** nach NMR etwa 10%:90%.) Reinigung erfolgt wie unter a), wobei die Ausbeuten bei **9**: 0,48 g (42%) und bei **10**: 0,62 g (44%) betragen.

$C_{10}H_{24}Cl_2InNOSi$ (**9**) (388,12): Fp.: 51 °C, Sublp.: 70 °C/ 10^{-3} Torr, Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 426. 1H -NMR: 0,20 (6H, s, Si-CH₃), 1,20 (9H, s, C-CH₃), 1,26 (9H, s, C-CH₃) ppm.

Ber. C 30,95 H 6,23 N 3,61 Cl 18,27 In 29,58,
Gef. C 31,03 H 6,74 N 3,65 Cl 17,87 In 29,2.

$C_{10}H_{24}Br_2InNOSi$ (**10**) (477,02): Fp.: 57 °C, Sublp.: 60 °C/ 10^{-3} Torr. Massenspektrum: Peak höchster Masse: 477 (M⁺), ber. für C₁₀H₂₄⁸¹Br⁷⁹Br¹¹⁵InNO²⁸Si. 1H -NMR: 0,12 (6H, s, Si-CH₃), 1,10 (9H, s, C-CH₃), 1,11 (9H, s, C-CH₃) ppm.

Ber. C 25,18 H 5,07 N 2,94,
Gef. C 24,39 H 5,86 N 2,92.

$C_{20}H_{48}ClInN_2O_2Si_2$ (**11**) (555,06): Farblose Flüssigkeit, kondensierbar bei 80 °C/ 10^{-3} Torr. 1H -NMR: 0,38 (6H, s, Si-CH₃), 1,36 (9H, s, C-CH₃), 1,45 (9H, s, C-CH₃) ppm.

Ber. C 43,28 H 8,72 N 5,05 Cl 6,39,
Gef. C 41,05 H 9,32 N 5,37 Cl 5,41.

$C_{20}H_{48}BrInN_2O_2Si_2$ (**12**) (599,51): Farblose Flüssigkeit, bei 90 °C/ 10^{-3} Torr kondensierbar. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 620. 1H -NMR: 0,40 (6H, s, Si-CH₃), 1,36 (9H, s, C-CH₃), 1,46 (9H, s, C-CH₃) ppm.

Ber. C 40,07 H 8,07 N 4,67 In 19,15,
Gef. C 41,21 H 8,29 N 4,77 In 18,3.

Zur Reduktion von **9** mit Natrium:

Darstellung von 2,2,4,4-Tetramethyl-5-tert-butyl-3-oxa-4-sila-5-aza-6-sodiahexan (**21**)

Kocht man eine Lösung von 0,4 g (1,03 mmol) **9** in 15 ml Toluol mit a) 0,024 g (1,04 mmol) oder b) 0,071 g (3,09 mmol) Natriumdraht 3 h unter Rückfluß, so beobachtet man in beiden Fällen ein Abscheiden von metallischem Indium und Natriumchlorid, die röntgenographisch eindeutig über die Pulverdiagramme identifiziert werden können. Im Falle von a) ist das Hauptprodukt (90%) in der Lösung die Verbindung **11** (1H -NMR). Im Falle von b) bildet sich eine neue Substanz, die nach Abzug des Lösungsmittels und Abtrennen der Niederschläge sublimiert werden kann. Die Ausbeute an **21** beträgt 0,20 g (86%).

$C_{20}H_{48}N_2Na_2O_2Si_2$ (**21**) (450,76): Sublp.: 110 °C/ 10^{-3} Torr. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.:

432. $^1\text{H-NMR}$: 0,33 (12H, s, Si-CH₃), 1,27 (18H, s, C-CH₃), 1,40 (18H, s, C-CH₃) ppm.

Ber. C 53,29 H 10,73 N 6,21 Na 10,20,
Gef. C 52,29 H 10,43 N 6,16 Na 9,7.

Umsetzung von 4 mit Indium(I)bromid

0,20 g (1,0 mmol) Indium(I)bromid in 3 ml Diethylether werden bei -35 °C mit einer Lösung von 1,0 mmol 4 (bezogen auf Lithium) in 3 ml Diethylether tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich innerhalb weniger Minuten orangegelb. Kühlt man diese Lösung wieder auf -50 °C ab, entfernt im Vakuum den Ether, läßt auf 10 °C kurzzeitig auftauen und versetzt den Rückstand mit Benzol, so erhält man eine Lösung, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die in Tab. II wiedergegebenen chemischen Verschiebungen besitzt. Bei 30 °C zerfällt dieses Zwischenprodukt mit einer Halbwertszeit von 5 min unter Bildung von metallischem Indium (Debye-Scherrer-Aufnahme) und 12 ($^1\text{H-NMR}$).

2,2,4,4,9,9,11,11-Octamethyl-5,8-di-tert-butyl-6,7-dichloro-3,10-dioxa-4,9-disila-5,8-diaza-6,7-digalladodecan (22)

0,9 g (3,15 mmol) Gallium(I)tetrachlorogallat(III) in 10 ml Toluol werden bei -80 °C tropfenweise mit

einer Lösung von 1,33 g (6,26 mmol bezogen auf Lithium) in 8 ml Toluol versetzt. Beim Auftauen unter Rühren färbt sich die Reaktionslösung im Bereich -30 bis -10 °C gelb und ein Niederschlag tritt auf. Bei weiterer Temperaturerhöhung über 0 °C verschwindet diese gelbe Farbe wieder und der Niederschlag löst sich wieder auf, so daß eine klare Lösung entsteht. Nach 30 min Rühren bei R.T. fällt LiCl aus. Abtrennen der Lösung, Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation im Vakuum liefern 1,45 g (75%) an farblosen Kristallen von 22.

$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{Ga}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ (22) (615,14): Sublp.: 110 °C/10⁻³ Torr. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 622. $^1\text{H-NMR}$: 0,24 (6H, s, Si-CH₃), 0,33 (6H, s, Si-CH₃), 1,35 (18H, s, C-CH₃), 1,39 (18H, s, C-CH₃) ppm.

Ber. C 39,05 H 7,87 N 4,55 Cl 11,53,
Gef. C 38,38 H 7,88 N 4,57 Cl 11,95.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] M. Veith, W. Frank, F. Töllner und H. Lange, *J. Organomet. Chem.* **326**, 315 (1987).
 [2] M. Veith und A. Belo, *Z. Naturforsch.* **42b**, 325 (1987).
 [3] M. Veith, H. Lange, O. Recktenwald und W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **294**, 273 (1985).
 [4] M. Veith und R. Rösler, *J. Organomet. Chem.* **229**, 131 (1982).
 [5] M. Veith, H. Lange, A. Belo und O. Recktenwald, *Chem. Ber.* **118**, 1600 (1985).
 [6] R. Rösler, Dissertation, TU Braunschweig 1984; $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 17 (δ -Werte in Benzol bei 300 K): -0,20 (3H, s, Al-CH₃), 0,17 (3H, s, Si-CH₃), 0,25 (3H, s, Si-CH₃), 1,07 (9H, s, C-CH₃), 1,15 (9H, s, C-CH₃).
 [7] J. Böhnlein, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1988).
 [8] C. Peppe und D. G. Tuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2165.
 [9] J. D. Corbett und A. Heirshaff, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1530 (1958).
 [10] A. J. Carty und D. G. Tuck, *Progr. Inorg. Chem.* **19**, 245 (1975).
 [11] K. L. Brown und D. Hall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1843; W. Höhnle und A. Simon, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1391 (1986).
 [12] J. C. Beamish, R. W. H. Small und I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **18**, 220 (1979).
 [13] *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titrplex*, Firma E. Merck, Darmstadt (1979).
 [14] H. Schmidbaur und H. F. Klein, *Chem. Ber.* **100**, 1129 (1967).
 [15] H. C. Clark und A. L. Pickard, *J. Organomet. Chem.* **8**, 427 (1967).
 [16] K. Yasuda und R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3**, 135 (1967).
 [17] J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **17**, 213 (1969).
 [18] E. Todt und R. Dötzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **321**, 120 (1963).