

Journal of Organometallic Chemistry, 368 (1989) 139–154
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09804

Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]diindan(4) mit Indium–Indium-Bindung

Werner Uhl ^{*}, Marcus Layh

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart (B.R.D.)

und Wolfgang Hiller

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
 D-7400 Tübingen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. Januar 1989)

Abstract

The reaction of $\text{In}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{TMEDA}$ with lithium-bis(trimethylsilyl)methyl forms tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]diindane(4) (**1**), having an indium–indium bond and precipitating from n-pentane as orange-red crystals. Though the molecular structure of **1** closely resembles that of the aluminium and gallium analogues, **1** is not isotypic to these compounds. The metal–metal distance in **1** is 282.8 pm. $(\text{TMEDA})\text{Li}(\mu\text{-Br})_2\text{In}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, also characterized by X-ray diffraction analysis, and $\text{In}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ were isolated as by-products.

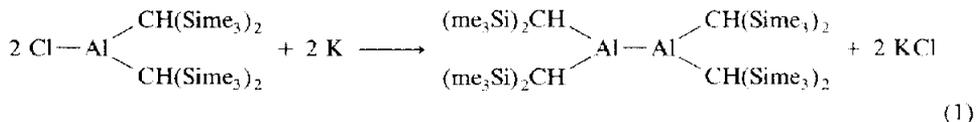
Zusammenfassung

$\text{In}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{TMEDA}$ reagiert mit Lithium-bis(trimethylsilyl)methyl zu Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]diindan(4) (**1**) mit Indium–Indium-Bindung, das aus n-Pentan in Form orangeroter Kristalle ausfällt. Zwar verfügt **1** über eine sehr ähnliche Molekülstruktur, ist aber nicht isotyp zu den analogen Aluminium- und Galliumderivaten. Die Metall–Metall-Bindung besitzt eine Länge von 282.8 pm. Als Nebenprodukte isolierten wir $(\text{TMEDA})\text{Li}(\mu\text{-Br}_2)\text{In}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, das ebenfalls kristallstrukturanalytisch charakterisiert wurde, und das bereits in der Literatur beschriebene Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]indan.

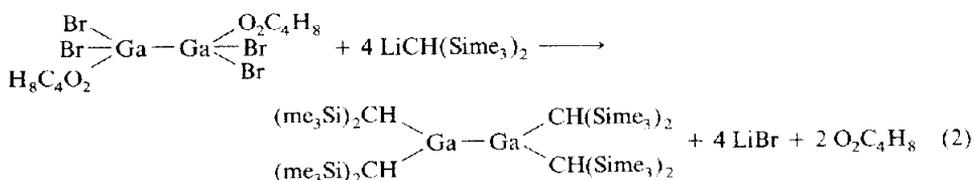
Einleitung

Mit dem Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialan(4) gelang uns kürzlich die Synthese der ersten ausreichend charakterisierten elementorganischen Verbindung mit Metall–Metall-Bindung zwischen den schweren Elementen der dritten Hauptgruppe

Al, Ga, In und Tl. Sie entsteht bei der Reduktion des Chlor-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]alans mit Kalium in 59% Ausbeute (Gl. 1) [1]. Auch das analoge Digallan(4)



läßt sich durch den Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten, der neben einem hohen Raumanpruch über elektronenschiebende Eigenschaften verfügt, gegen Zersetzungsreaktionen stabilisieren. Seine Darstellung erfolgt jedoch nicht durch Reduktion entsprechend Gl. 1, sondern durch Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)methyl mit $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{Dioxan}$ [2], in dem die Metall-Metall-Bindung bereits vorliegt (Gl. 2) [3]. Beide Verbindungen weisen eine hohe thermische Beständigkeit auf; sie



kristallisieren isotyp und verfügen überraschend über nahezu planare Molekülzentren. Die Ga-Ga-Bindung ist mit 254 pm gegenüber der Al-Al-Bindung (266 pm) um 12 pm verkürzt.

Gemäß Gl. 2 versuchten wir im folgenden auch das analoge Diindan(4) zu synthetisieren. Ähnliche Umsetzungen werden in einem Übersichtsartikel erwähnt, sie führen aber immer zum vollständigen Zerfall in metallisches Indium [4]. Über die Art der eingesetzten Substituenten ist uns nichts bekannt. Indiummonobromid (InBr) reagiert nach [5] mit Lithium-bis(trimethylsilyl)methyl unter Zersetzung zum Metall, Bis(trimethylsilyl)methan und 1,1,2,2-Tetrakis(trimethylsilyl)ethan.

Synthese des Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]diindans(4) (1)

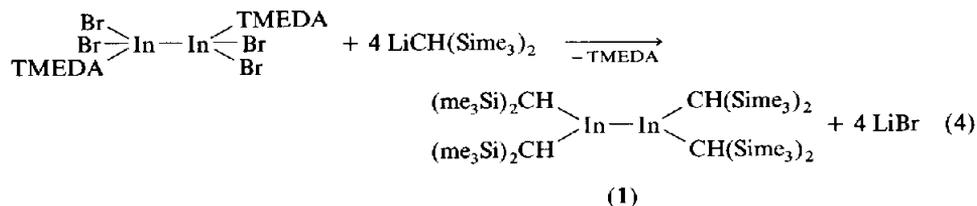
Das aus Indium-Metall und Indiumtribromid leicht zugängliche $\text{In}[\text{InBr}_4]$ [6] bildet nach Literaturangaben beim Behandeln mit Lewis-Basen wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Piperazin u. a. Addukte, in denen das Metall eine mittlere Oxidationsstufe (+2) besitzt und eine Metall-Metall-Bindung vorliegt [7]. Die Charakterisierung erfolgt üblicherweise über eine Elementaranalyse und Raman-Spektren im festen Zustand. Beim Versuch, nach dieser Vorschrift das THF-Addukt zu synthetisieren, erhielten wir aber immer statt des gewünschten Produktes einen Niederschlag des charakteristisch roten Indium(I)bromids, das sich entgegen der Literaturangabe [7] auch nach längerem Rühren bei Raumtemperatur bzw. sogar mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß nicht weiter umsetzte. Wir gingen daraufhin einer anderen Publikation [8] folgend zu dem chelatisierenden Liganden N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin (TMEDA) über. Auch hier fällt zunächst das Monobromid aus, nach ungefähr einer Stunde bei Raumtemperatur erhält man aber eine farblose Suspension des $\text{TMEDA} \cdot \text{Br}_2\text{In}-\text{InBr}_2 \cdot \text{TMEDA}$ in Benzol, die wie in [8] beschrieben aufgearbeitet wird. Das aufgrund unserer Erfahrungen mit

Folgereaktionen reinste Addukt entsteht, wenn das in siedendem Xylol erhaltene In_2Br_4 direkt mit TMEDA versetzt und anschließend einige Stunden weiter unter Rückfluß erhitzt wird. Beim Abkühlen des Ansatzes kristallisiert das Produkt in Form von farblosen Nadeln aus (Gl. 3). Das letztgenannte Verfahren besitzt

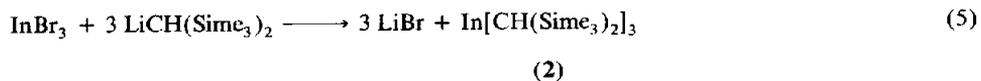


gegenüber der Literaturvorschrift zwei wichtige Vorteile: erstens handelt es sich um eine "Eintopfreaktion" ohne Isolierung der In_2Br_4 -Zwischenstufe; zweitens lassen sich die ungelösten Verunreinigungen (InBr_3 , InBr , Indium-Metall) leicht durch Abgießen der heißen, klaren Lösung abtrennen. Die Ausbeute beträgt 90% bezogen auf InBr_3 .

Setzt man eine Suspension des so dargestellten Addukts in n-Pentan bei tiefen Temperaturen (-60°C) mit Lithium-bis(trimethylsilyl)methyl [9] gelöst in Diethylether um, beobachtet man ab ungefähr -20°C unter Schwarzfärbung eine merkliche Abscheidung von metallischem Indium. Nach dem üblichen Aufarbeiten und Umkristallisieren aus n-Pentan fällt das Diindan(4) (**1**) mit 54% Ausbeute in Form von orangeroten Kristallen an (Gl. 4). Aus der Mutterlauge läßt sich das farblose



Disproportionierungsprodukt Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]indan **2** nach der Sublimation im Vakuum mit 29% Ausbeute isolieren. **2** synthetisierten wir auch auf direktem Weg durch Umsetzung von Indiumtribromid mit drei Äquivalenten der Lithium-Verbindung entsprechend Gl. 5; eine analoge Reaktion ausgehend vom Indiumtrichlorid wurde bereits 1980 beschrieben [5]. Setzt man das nach Literatur-



vorschrift dargestellte $\text{In}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{TMEDA}$ mit dem Lithiumorganyl (Gl. 4) um, beobachtet man neben **1** und **2** mit dem (Tetramethylethylendiamin)lithium-di(μ -bromo)bis[bis(trimethylsilyl)methyl]indanat (**3**) ein weiteres Nebenprodukt, auf das wir unten noch ausführlich eingehen.

Das Diindan(4) **1** ist im Gegensatz zu dem in der Einleitung erwähnten Dialan(4) bzw. Digallan(4) empfindlich gegen Lichteinwirkung; insbesondere durch künstliches Licht aus Leuchtstoffröhren werden sowohl die Kristalle als auch die Lösungen rasch unter Schwarzfärbung durch sich abscheidendes Metall zersetzt. Unter Lichtausschluß lassen sich die Kristalle an Luft mehrere Tage ohne merkliche Zersetzung aufbewahren. **1** schmilzt bei 154°C unter starker Zersetzung, die Metallabscheidung setzt allerdings bereits bei niedrigeren Temperaturen ($\sim 100^\circ\text{C}$) ein. Das Diindan erweist sich somit als thermisch sehr viel weniger beständig als die beiden homologen Verbindungen. Dementsprechend zeigt das Massenspektrum als höchste Masse nicht den Molekelpeak, sondern ein durch Verlust einer Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe aus **1** resultierendes Signal; am intensivsten tritt die halbe

Formelmasse auf. In benzolischer Lösung liegt **1** ebenso wie die beiden anderen Dimetall-Derivate aufgrund der kryoskopischen Molmassenbestimmung monomer vor.

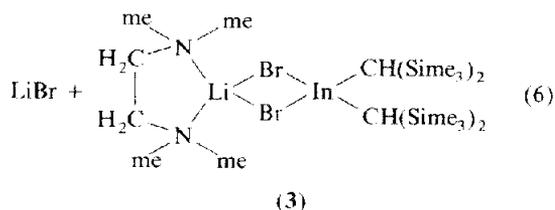
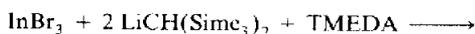
Die Aufnahme des Raman-Spektrums von **1** gelang wegen der starken Fluoreszenz und der raschen Zersetzung im Laser-Strahl nicht an der kristallinen Probe, sondern nur mit einer gesättigten Lösung in Benzol. Unterhalb von $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$ und damit in dem für In-In-Bindungen in Halogeniden charakteristischen Bereich ($< 180 \text{ cm}^{-1}$) [7,8] ließen sich infolge des rasch ansteigenden Untergrunds keine Signale mehr auflösen. Die Zuordnung einer Bande zur Metall-Metall-Bindung in **1** ist daher nicht möglich. Im übrigen ähneln die Schwingungsspektren denjenigen der analogen Al- bzw. Ga-Verbindung; wichtige Signale sind im folgenden zusammengefaßt:

IR	ν_{as}	AlC_2 518, GaC_2 501, InC_2 497 cm^{-1} .
IR	ν_s ; Gegentakt	AlC_2 468, GaC_2 468, InC_2 460 cm^{-1} .
RE	ν_s ; Gleichtakt	AlC_2 492, GaC_2 479, InC_2 463 cm^{-1} .

(Tetramethylethylendiamin)lithium-di(μ -bromo)bis[bis(trimethylsilyl)methyl]indanat (**3**)

Die Bildung von **3** bei der Reaktion nach Gl. 4 beobachteten wir immer dann, wenn wir von dem nach Literaturvorschrift hergestellten TMEDA-Addukt an In_2Br_4 ausgingen; möglicherweise ist dies als ein Indiz für eine Verunreinigung des Halogenids mit InBr_3 anzusehen. **3** ist schwerer löslich als das Diindan **1** und kristallisiert aus n-Pentan in Form großer farbloser Säulen. Die Konstitution der Verbindung wurde durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt (siehe unten), demnach liegt ein Lithiumbromid/TMEDA-Addukt an ein Monobrom-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]indan vor. Dies ist bemerkenswert, da in der Literatur fehlgeschlagene Versuche zur Darstellung von Chlor- und Dichlor-bis(trimethylsilyl)methylindanen aus InCl_3 und dem entsprechenden Lithiumorganyl beschrieben werden, die immer unabhängig von der Stöchiometrie des Ansatzes zu dem dreifach substituierten Produkt **2** und überschüssigem InCl_3 führten [5]. Offensichtlich erfolgt in **3** eine Stabilisierung des Monohalogen-Derivats durch Bildung eines beständigen Komplexes mit vierfach koordiniertem Indium.

3 bildet sich in einfacher Reaktion bei der Umsetzung von Indium(III)bromid mit zwei Äquivalenten Lithium-bis(trimethylsilyl)methyl in Gegenwart eines kleinen Überschusses von TMEDA (Gl. 6). Es besitzt nur eine geringe Löslichkeit in n-Pentan und liegt aufgrund der kryoskopischen Molmassenbestimmung in Benzol monomer und undissoziiert vor. In unpolaren Solventien zersetzt sich **3** bei Raumtemperatur langsam unter Abscheidung von Lithiumbromid.



UV/VIS-Spektren

Die orangefarbene Farbe von **1** steht im Einklang mit einer breiten Absorption im UV/VIS-Spektrum bei 380 nm. In Analogie zu dem Dialan(4) (370 nm) und dem Digallan(4) (360 nm) [3] ordnen wir diese Bande der Metall–Metall-Bindung zu. Zwei weitere Banden im UV-Bereich mit höherer Intensität führen wir auf Übergänge vom Liganden in leere Orbitale am Metall zurück – vermutlich bedingt durch Hyperkonjugation mit den C–Si- σ -Bindungen, deren hervorragende elektronenabgebende Wirkung bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert wurde [3,10] (siehe auch Molekülstruktur von **1**).

Zum Vergleich nahmen wir auch die UV/VIS-Spektren der beiden anderen hier beschriebenen Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Indiumverbindungen auf; die Ergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt (Extinktionskoeffizienten ϵ in $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$; Lösungsmittel jeweils n-Pentan):

Diindan 1 ($c = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$)	240 nm; $\epsilon = 24000$
	270 nm; $\epsilon = 9500$
	380 nm; $\epsilon = 800$
Trialkylindan 2 ($c = 7.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)	240 nm; $\epsilon = 1900$
	270 nm; $\epsilon = 1300$
Indanat 3 ($c = 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$)	250 nm; $\epsilon = 60$
	270 nm; $\epsilon = 50$

Die als charakteristisch für die Metall–Metall-Bindung angesehene Bande bei 380 nm fehlt in den Spektren von **2** und **3**; die beiden übrigen Absorptionen sind sehr lagekonstant und verfügen jeweils über eine annähernd gleiche Form. Bemerkenswerterweise nimmt der Extinktionskoeffizient beim Übergang vom Diindan zum Trialkylindan (auch unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Zahl der Metall–C-Bindungen) um nahezu eine Größenordnung ab. Wird das leere-*p*-Orbital am Indium durch einen vierten Liganden wie in dem Indanat **3** besetzt, sinkt ϵ nochmals um mehr als den Faktor 20; allerdings sind diese kleinen Werte möglicherweise bereits auf ein Zersetzungsprodukt zurückzuführen.

Molekülstruktur von **1**

1 kristallisiert aus n-Pentan ($+20^\circ \text{C} / \pm 0^\circ \text{C}$) in Form zum Teil zentimetergroßer orangefarbener Einkristalle und besitzt die zentrosymmetrische trikline Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 1. Die Gitterkonstanten wurden am Diffraktometer mit den genauen Positionen von 22 Reflexen ermittelt und verfeinert. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Atome außer Wasserstoff sind in Tabelle 2, charakteristische Abstände und Winkel in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und die Ortskoordinaten anschließend mit einem konstanten Temperaturfaktor verfeinert.

Figur 1 zeigt die stereoskopische Darstellung eines Moleküls von **1**. Mit 282.8 pm ist die In–In-Bindung erwartungsgemäß gegenüber der Al–Al- (266.0 pm) bzw. Ga–Ga-Bindung (254.1 pm) verlängert, sie liegt damit im oberen Bereich der für Halogenide und Chalkogenide des zweiwertigen Indiums beobachteten

Tabelle 1

Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung (Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Firma Enraf-Nonius (Delft); Mo- K_{α} -Strahlung mit Graphitmonochromator; Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Strukturen mit den Programmsystemen VAXSDP [15] und SHELXS [16]; Atomformfaktorkurven der neutralen Atome In, Br, Si, Li, C und N nach Cromer und Mann [17] sowie für H nach Stewart, Davidson und Simpson [18]; Extinktionskorrektur nach Zachariasen [19]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen; Minimalisierung der Funktion $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$; Einheitsgewichte)

	1	3
Formel	C ₂₈ H ₇₆ In ₂ Si ₈	C ₂₀ H ₅₄ Br ₂ InLiN ₂ Si ₄
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe [20]	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Z	2	4
Raumerfüllung (%) ^a	68	64
Zersetzungspunkt; Schmelzpunkt (°C)	154	168-169
Meßtemperatur (°C)	-80	+20
a (pm)	966.4(6)	1315.0(8)
b (pm)	1237.3(4)	1368.4(4)
c (pm)	2154.8(8)	2077.5(7)
α (°)	74.93(3)	90.0
β (°)	82.54(4)	90.0
γ (°)	68.16(4)	90.0
V (10 ⁻³⁰ m ³)	2307.7	3738.4
μ (10 ⁻² m ⁻¹)	12.04	28.76
empirische Absorptionskorrektur [21]		
ungefähre Kristallabmessungen (mm)	0.7 × 0.5 × 0.4	1.0 × 0.7 × 0.5
Meßbereich	6° ≤ 2θ ≤ 50°	6° ≤ 2θ < 60°
gemessener Bereich des reziproken Raums	0 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 14 -24 ≤ l ≤ 25	0 ≤ h ≤ 18 0 ≤ k ≤ 17 -26 ≤ l ≤ 23
Scan-Modus	θ-2θ	θ-2θ
Zeit zwischen drei Intensi- tätskontrollreflexen	2 h	2h
Kontrolle der Orientierung nach je symmetrieunabhängige Reflexe	200 Reflexen 7566	200 Reflexen 10890 ^c
Meßwerte mit I < 3σ(I) ^b	760	6414
Zahl der verfeinerten Parameter	572	272
R = Σ F ₀ - F _c / Σ F ₀	0.053	0.037 ^d
maximale Restelektronendichte (10 ³⁰ e m ⁻³)	1.5 ^e	0.61

^a Den Berechnungen [22] liegen die gemittelten Bindungslängen der Tabelle 3 sowie folgende intermolekulare Radien zugrunde (pm): C 180; H 117; Li 180; N 157; Si 210; Br 195 und In 240 (geschätzt).

^b Diese Werte wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. ^c Friedel-Paare eingeschlossen. ^d Das inverse Modell liefert einen R-Wert von 0.05. ^e Abbrucheffekte an den Indiumatomen.

Metall-Metall-Abstände (266 bis 282 pm; Tabelle 6). Die In-C-Bindungslängen stimmen mit im Mittel 219.4 pm sehr gut mit Vergleichswerten (Tabelle 6) überein; das entsprechend substituierte Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]indan besitzt einen Wert von 219.6 pm [5]. Im Gegensatz zu dem analogen Digallan(4) sind alle Si-C-Abstände zu den Methylgruppen und den zentralen Kohlenstoffatomen gleichlang; wir führen dies auf die geringere sterische Belastung des Moleküls **1** zurück.

Das Molekülgerüst bestehend aus den Atomen In1, In2 sowie C1 bis C4 ist

Tabelle 2

Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit mit Ausnahme der H-Atome ^a für 1. (Die Numerierung der Atome ist Fig. 1 zu entnehmen. Die isotropen Werte *U* wurden nach Hamilton [23] aus den anisotropen Parametern *U_{ij}* berechnet; *U* = 10⁻²² m²)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i>
In1	0.21769(5)	0.27813(4)	0.24889(2)	2.82(1)
In2	0.24859(5)	0.04506(4)	0.24204(2)	2.79(1)
C1	0.1357(8)	0.3312(6)	0.3398(3)	3.1(1)
Si1	0.2667(3)	0.3700(2)	0.3795(1)	3.92(6)
C11	0.434(1)	0.2329(9)	0.4056(5)	5.9(3)
C12	0.182(1)	0.4219(8)	0.4541(4)	5.7(3)
C13	0.331(1)	0.4878(8)	0.3257(5)	6.1(3)
Si2	-0.0625(3)	0.4333(2)	0.3317(1)	4.06(6)
C21	-0.176(1)	0.409(1)	0.4082(5)	6.9(4)
C22	-0.074(1)	0.5928(8)	0.3048(6)	7.5(4)
C23	-0.1530(9)	0.4013(8)	0.2696(4)	5.3(4)
C2	0.2810(8)	0.4086(6)	0.1721(3)	3.5(3)
Si3	0.4860(2)	0.3436(2)	0.1545(1)	3.61(5)
C31	0.526(1)	0.2617(7)	0.0888(4)	5.0(3)
C32	0.5842(8)	0.2333(9)	0.2270(5)	5.4(3)
C33	0.576(1)	0.4590(8)	0.1335(5)	5.7(3)
Si4	0.1611(2)	0.4828(2)	0.1012(1)	3.88(6)
C41	-0.026(1)	0.5902(9)	0.1223(5)	6.4(4)
C42	0.243(1)	0.5749(8)	0.0350(4)	5.8(3)
C43	0.129(1)	0.3683(8)	0.0687(5)	7.5(3)
C3	0.2179(8)	-0.0944(6)	0.3242(4)	3.2(3)
Si5	0.3528(3)	-0.1279(2)	0.3876(1)	4.05(6)
C51	0.414(1)	-0.2907(9)	0.4289(5)	6.9(4)
C52	0.523(1)	-0.0939(9)	0.3521(5)	6.2(3)
C53	0.273(1)	-0.0366(8)	0.4491(4)	6.0(3)
Si6	0.0193(2)	-0.0710(2)	0.3534(1)	3.98(6)
C61	0.003(1)	-0.1829(8)	0.4282(5)	6.2(3)
C62	-0.080(1)	0.0811(9)	0.3686(6)	6.9(4)
C63	-0.088(1)	-0.0877(9)	0.2918(5)	6.7(4)
C4	0.3196(7)	-0.0056(6)	0.1495(3)	2.9(1)
Si7	0.5002(2)	-0.1340(2)	0.1501(1)	3.65(6)
C71	0.503(1)	-0.2673(7)	0.2160(5)	5.6(3)
C72	0.544(1)	-0.1849(8)	0.0729(4)	5.8(3)
C73	0.6588(8)	-0.0888(8)	0.1613(5)	5.0(3)
Si8	0.1583(2)	-0.0091(2)	0.1120(1)	4.46(6)
C81	0.137(1)	-0.1585(8)	0.1398(5)	6.8(3)
C82	0.181(1)	0.028(1)	0.0225(5)	9.8(4)
C83	-0.019(1)	0.1066(9)	0.1316(6)	7.0(4)

^a Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53641, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

ebenso wie für das Dialan(4) oder Digallan(4) nahezu planar, doch zeigen die Diederwinkel über die Metall–Metall-Bindung (Tabelle 3) eine geringfügig größere Abweichung von der Planarität an als in den homologen Verbindungen. Die Indiumatome liegen mit 3.9 bzw. 4.2 pm nur wenig oberhalb der von den drei umgebenden Atomen (ein In und zwei C) gebildeten Ebene. Man beobachtet damit eine geringere Auslenkung als in dem Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]indan [5], in

Tabelle 3

Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) sowie charakteristische Torsionswinkel ($^{\circ}$) von **1** (Das Vorzeichen der Torsionswinkel A–B–C–D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch Drehung im Uhrzeigersinn mit C–D zur Deckung gebracht wird. Für Abstände und Winkel der Trimethylsilylgruppen sind Mittelwerte aufgeführt)

In1–In2	282.8(1)		
In1–C1	218.6(5)	In2–C3	220.3(4)
In1–C2	219.1(5)	In2–C4	219.4(4)
C1–Si1	187.4(4)	C2–Si3	186.9(5)
C1–Si2	186.2(5)	C2–Si4	186.0(5)
C3–Si5	187.2(5)	C4–Si7	187.2(4)
C3–Si6	188.0(4)	C4–Si8	186.5(4)
In2–In1–C1	118.0(1)	In1–In2–C3	124.9(1)
In2–In1–C2	125.6(1)	In1–In2–C4	118.2(1)
C1–In1–C2	116.4(2)	C3–In2–C4	116.8(2)
In1–C1–Si1	115.7(2)	In2–C3–Si5	109.8(3)
In1–C1–Si2	108.7(3)	In2–C3–Si6	115.3(3)
In1–C2–Si3	108.2(2)	In2–C4–Si7	114.9(2)
In1–C2–Si4	117.9(2)	In2–C4–Si8	110.2(3)
Si1–C1–Si2	119.1(2)	Si5–C3–Si6	115.6(2)
Si3–C2–Si4	116.3(2)	Si7–C4–Si8	117.6(2)
C1–In1–In2–C3	–6.5(3)	C2–In1–In2–C3	169.8(4)
C1–In1–In2–C4	176.8(3)	C2–In1–In2–C4	–6.8(3)
In1–In2–C3–Si5	–59.4(4)	In2–In1–C1–Si1	118.5(3)
In1–In2–C3–Si6	73.3(4)	In2–In1–C1–Si2	–104.3(3)
In1–In2–C4–Si7	118.5(3)	In2–In1–C2–Si3	–61.0(4)
In1–In2–C4–Si8	–105.9(3)	In2–In1–C2–Si4	73.4(4)

Si–Cnx 187.1(7); Cm–Si–Cnx 111.5(11); Cnx–Si–Cny 107.4(16); C–H 93(15).

dem sich das Zentralatom 19.1 pm oberhalb der drei mit ihm verbundenen Atome befindet.

Die zentralen C–H-Bindungen weisen eine gleichsinnige Orientierung um die

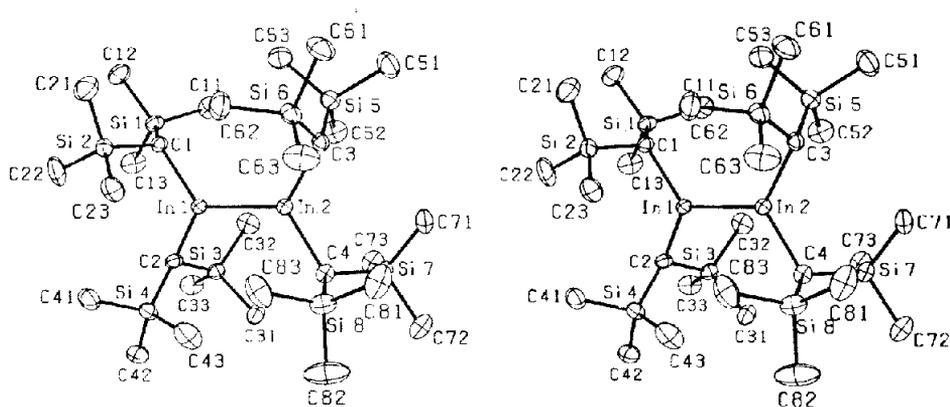


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung eines Moleküls **1**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Der besseren Übersicht wegen sind keine H-Atome eingezeichnet.

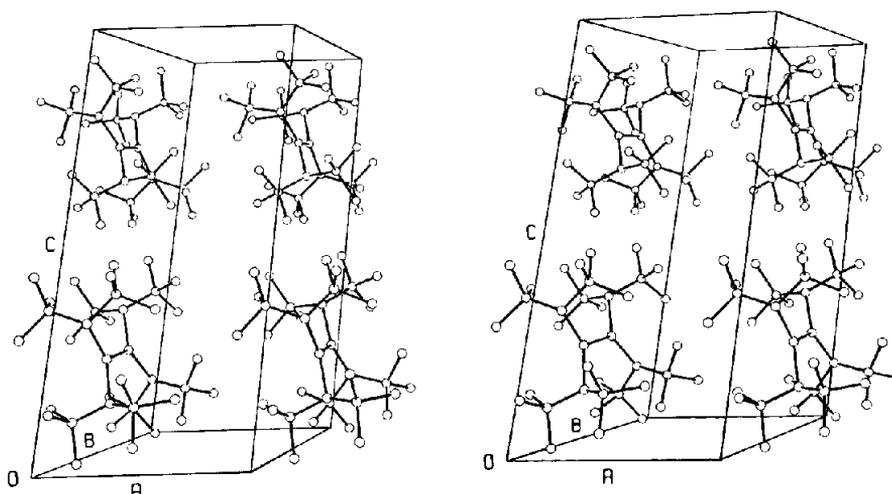


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung einer Elementarzelle von 1. Die Größe der Atome wurde willkürlich gewählt; Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet. Zur besseren Anschauung wurden vier Moleküle dargestellt.

In–In-Bindung auf. Da die Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen jedoch gegeneinander verdreht sind (erheblich voneinander abweichende In–In–C–Si-Diederwinkel; Tabelle 3), besitzt das Molekül keine Eigensymmetrie. Auch wenn die Torsionswinkel In–In–C–Si erwartungsgemäß von den idealen Werten 60 und 120° [10] abweichen, stehen die Substituenten in einer zur Hyperkonjugation der C–Si- σ -Bindung mit dem leeren p -Orbital am Metall günstigen Position. Auf diese Wechselwirkung führen wir einen Teil der Absorptionen im UV/VIS-Spektrum zurück.

Figur 2 zeigt eine stereoskopische Darstellung der Elementarzelle. Beim Vergleich mit den entsprechenden Abbildungen des Dialans(4) und des dazu isotypen Digalans(4) fällt auf, daß die Molekülebenen eine entgegengesetzte Neigung zur Fläche (100) besitzen. Durch die Operation $(-1, 0, 0; 0, -1, 0; 0, 0, -1)$ läßt sich eine

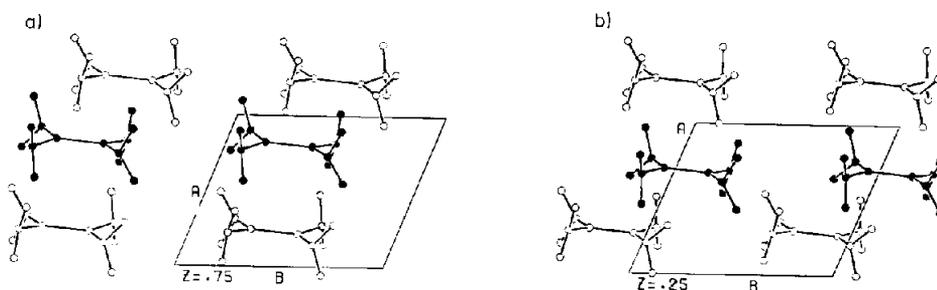


Fig. 3. Parallelprojektion auf die Fläche (001) für das Diindan 1 (a) (in der nicht reduzierten Aufstellung) und das analoge Dialan (b). Nur die zentralen Atome C1 bis C4, Si1 bis Si8 und In1, In2 bzw. Al1, Al2 wurden eingezeichnet. Die offenen Kreise symbolisieren die ausschließlich durch Translation erzeugten Moleküle in (a) $z = 0.75$ und (b) $z = 0.25$. Diese beiden Teile der Darstellung sind nahezu deckungsgleich. Die Moleküle mit ausgemalten Kreisen wurden durch Inversion erzeugt; sie zeigen die unterschiedliche Stapelung der Schichten in der Zelle an.

neue, nicht reduzierte Zelle erzeugen (a 966.4, b 1237.3, c 2188.1 pm; α 72.0, β 85.3, γ 68.2°), die den beiden anderen zwar ähnelt, aber nicht isotyp ist. Wir beobachten vielmehr eine Stapelvariante, die in Fig. 3 verdeutlicht wird. Danach packen sich die geometrisch sehr verwandten Moleküle in Schichten, die für alle drei zu vergleichenden Strukturen einen annähernd identischen Aufbau in Richtung [1, 0, 0] und [0, 1, 0] besitzen, deren Stapelung mit den daraus durch Inversion erzeugten, in der Fig. 3 durch ausgemalte Kreise gekennzeichneten Schichten sich aber unterscheidet.

Molekülstruktur von 3

Für eine Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhielten wir durch Umkristallisieren aus n-Pentan (+20°C/±0°C). 3 kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbe-

Tabelle 4

Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit von 3 mit Ausnahme der H-Atome (Die Numerierung der Atome ist Fig. 4 zu entnehmen. Die isotropen Werte U werden nach Hamilton [23] aus den anisotropen Parametern U_{ij} berechnet. $U = 10^{-22} \text{ m}^2$)

Atom	x/y	y/b	z/c	U
In	0.80288(5)	0.92633(4)	0.13534(3)	5.00(1)
Br1	0.94240(7)	0.83078(7)	0.06764(5)	6.48(3)
Br2	0.65777(6)	0.84352(7)	0.06547(5)	6.85(3)
C1	0.8148(7)	0.8728(6)	0.2325(4)	6.2(3)
Si1	0.9467(2)	0.8772(2)	0.2639(1)	7.0(1)
C11	1.0148(8)	0.7620(8)	0.2529(6)	9.5(4)
C12	0.951(1)	0.907(1)	0.3499(6)	13.5(5)
C13	1.0240(8)	0.9715(8)	0.2224(6)	10.7(4)
Si2	0.7369(2)	0.7623(2)	0.2528(1)	8.0(1)
C21	0.7620(9)	0.6640(8)	0.1966(5)	10.5(4)
C22	0.5999(8)	0.7934(9)	0.2486(6)	12.4(4)
C23	0.759(1)	0.7141(9)	0.3352(6)	13.2(5)
C2	0.7963(7)	1.0828(5)	0.1154(4)	5.9(3)
Si3	0.6676(2)	1.1330(2)	0.1331(2)	8.1(1)
C31	0.5834(8)	1.1286(9)	0.0624(7)	12.4(5)
C32	0.674(1)	1.2620(7)	0.1639(6)	11.5(4)
C33	0.6008(8)	1.0631(9)	0.1967(6)	12.0(4)
Si4	0.8604(2)	1.1247(2)	0.0415(1)	6.9(1)
C41	0.820(1)	1.0537(8)	-0.0292(5)	11.7(4)
C42	1.0003(8)	1.1114(8)	0.0480(6)	10.8(4)
C43	0.8371(9)	1.2566(7)	0.0238(5)	10.1(4)
Li	0.795(1)	0.753(1)	0.0042(8)	7.8(4)
C16	0.8864(9)	0.5580(8)	0.0282(6)	10.5(4)
C15	0.711(1)	0.5564(8)	0.0172(7)	13.6(5)
N1	0.8033(8)	0.6035(5)	-0.0056(4)	9.5(3)
C14	0.819(2)	0.5920(8)	-0.0751(5)	17.7(6)
C24	0.781(2)	0.6600(9)	-0.1156(6)	16.8(6)
N2	0.7989(8)	0.7617(6)	-0.0950(3)	8.9(3)
C25	0.8920(9)	0.801(1)	-0.1193(5)	11.2(4)
C26	0.717(1)	0.819(1)	-0.1221(6)	13.0(5)

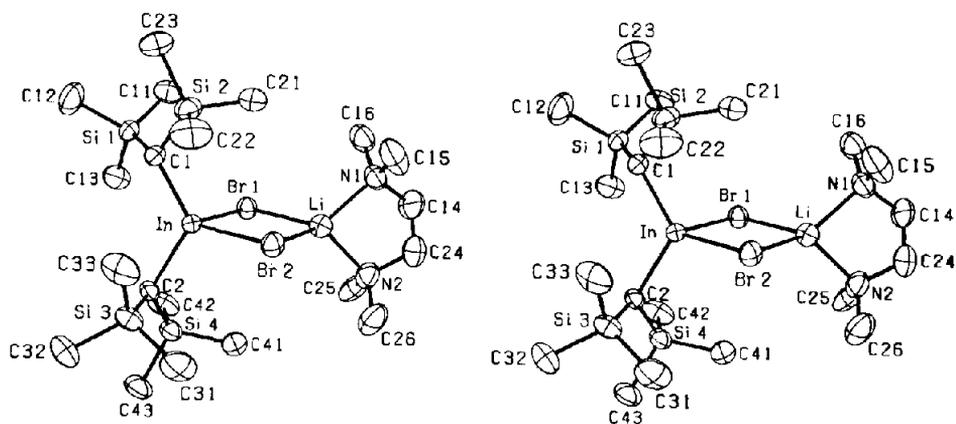


Fig. 4. Stereoskopische Darstellung eines Moleküls 3. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

stimmung finden sich in Tabelle 1, Ortskoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren in Tabelle 4. Die Wasserstoffatome wurden mit idealen Positionen in die Berechnung der Strukturformfaktoren einbezogen, aber nicht verfeinert.

Figur 4 zeigt eine stereoskopische Darstellung des Moleküls, Fig. 5 der Elementarzelle von 3. Danach liegt ein Addukt von $\text{LiBr} \cdot \text{TMEDA}$ an Monobrombis[bis(trimethylsilyl)methyl]indan vor, in dem das Indium- und das Lithiumatom durch zwei gemeinsame Bromatome miteinander verknüpft sind. Der sich dadurch ausbildende LiBr_2In -Heterozyklus ist mit einem Faltungswinkel um die $\text{Br} \cdots \text{Br}$ -Achse von lediglich 1.2° nahezu planar. Auf diesem Vierring stehen die von den Atomen C1, In, C2 bzw. N1, Li, N2 gebildeten Ebenen nicht exakt senkrecht, die eingeschlossenen Winkel betragen 83.8 bzw. 86.4° . Anders als in den Dimetall-Derivaten ordnen sich die Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen so an, daß die C-H-Bindungen aufeinanderzuweisen; sie sind gegeneinander verdreht, stehen aber nicht ideal auf Lücke. Die Abfolge der Diederwinkel im fünfgliedrigen Chelatring aus Lithium und TMEDA zeigt mit Werten von 7° , -30° , 46° , -33° und 13°

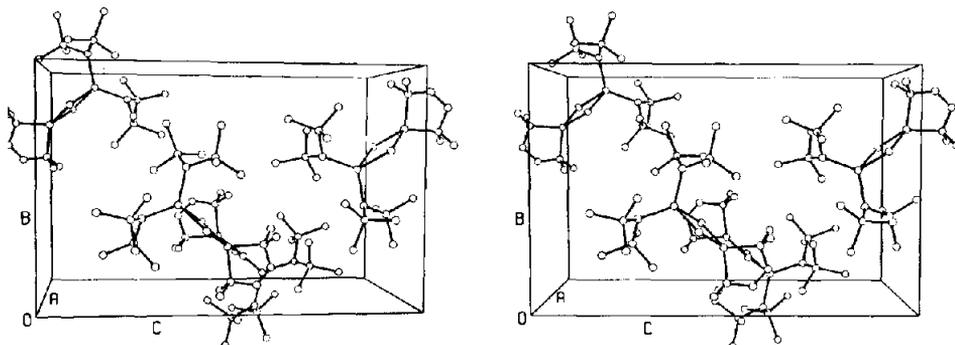


Fig. 5. Stereoskopische Darstellung einer Elementarzelle von 3. Die Größe der Atome wurde willkürlich gewählt; Wasserstoffatome sind nicht aufgenommen.

Tabelle 5

Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) sowie charakteristische Torsionswinkel ($^{\circ}$) für **3**

In-Br1	265.6(2)	In-C1	215.3(7)
In-Br2	265.2(2)	In-C2	218.3(7)
Li-Br1	257 (2)	Li-N1	206 (2)
Li-Br2	253 (2)	Li-N2	207 (2)
C1-Si1	185 (1)	C2-Si3	186 (1)
C1-Si2	187 (1)	C2-Si4	184 (1)
Br1-In-Br2	89.82(3)	Br1-Li-Br2	94.6(6)
Br1-In-C1	106.2(2)	Br1-Li-N1	114.8(9)
Br1-In-C2	114.2(2)	Br1-Li-N2	118.1(8)
Br2-In-C1	114.8(2)	Br2-Li-N1	124.9(8)
Br2-In-C2	106.6(2)	Br2-Li-N2	119.6(8)
C1-In-C2	121.0(3)	N1-Li-N2	87.4(7)
In-Br1-Li	87.3(4)	In-Br2-Li	88.3(4)
Li-N1-C14	102.2(7)	Li-N2-C24	103.5(7)
Li-N1-C15	111.3(9)	Li-N2-C25	113.2(8)
Li-N1-C16	114.9(8)	Li-N2-C26	113.5(9)
In-C1-Si1	112.7(4)	In-C2-Si3	111.1(4)
In-C1-Si2	116.5(5)	In-C2-Si4	116.4(4)
Si1-C1-Si2	117.3(4)	Si3-C2-Si4	117.8(4)
Li-N1-C14-C24	-30 (2)	Br1-In-C1-Si1	41.5(4)
N1-C14-C24-N2	46 (2)	Br1-In-C1-Si2	-88.4(4)
C14-C24-N2-Li	-33(2)	Br2-In-C2-Si3	56.7(4)
C24-N2-Li-N1	13 (1)	Br2-In-C2-Si4	-81.9(4)
N2-Li-N1-C14	7 (1)		

Sin-Cnx 185(2); N-C 146(1)^a; Cm-Sin-Cnx 112.0(1);

Cnx-Sin-Cny 107(1); Cnx-Nn-Cny 110(3); N-C-C 117(2)

^a Die C-C-Bindung im Chelatliganden ist wegen Fehlordnung auf 135(2) pm verkürzt.

(Tabelle 5) eine sehr gute Übereinstimmung zu der für die twist-Form erwarteten Sequenz *a*, *-b*, *c*, *-b* und *a* [11].

Wie ein Vergleich mit den Daten der Tabelle 6 zeigt, weisen die In-C- und In-Br-Abstände (Tabelle 5) mit im Mittel 216.8 und 265.4 pm die erwarteten Werte auf; letztere sind gegenüber den zumeist terminalen Bindungen erwartungsgemäß etwas erhöht. Die Li-Br-Bindungslänge von 255 pm ist zwar gegenüber den LiBr (217 pm) oder Li₂Br₂-Molekülen (235 pm) [12] in der Gasphase verlängert, stimmt aber gut mit den Ergebnissen an den eher vergleichbaren Verbindungen Bis(1,2-dimethoxyethan)lithium-bromid (257 pm) [13], Tris(3,5-dimethylpyridin)lithiumbromid (251 pm) [14] oder dem über Li-Br-Brücken dimeren Bis[di(2-methylpyridin)lithium-bromid] (256 pm) [14] überein. Im kristallinen LiBr mit sechsfach koordiniertem Kation beobachtet man einen Abstand von 275 pm [12].

Die Bindungswinkel im viergliedrigen Heterozyklus weichen nur wenig von 90° ab, den mit 94° größten Wert erhält man am Lithiumatom. Mit annähernd gleichen Bindungslängen In-Br bzw. Li-Br ergibt sich somit für den Ring eine leicht verzerrte quadratische Form. Der Winkel zwischen den elementorganischen Substituenten am Indiumatom (121°) ist gegenüber dem Tetraederwinkel deutlich aufgeweitet.

Tabelle 6

Literaturübersicht über In-In-, In-C- und In-Br-Bindungslängen

<i>In-In</i>			
In ₂ Br ₃ I · 2TMEDA	277.5(2)[24]	InS	280[27]
In ₂ Br ₃	268.8; 271.6[25]	InSe	281.8(6) bzw. 277.0(1)[28]
In ₂ Br ₇	266.7; 267.7;	In ₄ Se ₃	276.6(2)[29]
	271.1; 274.2[26]	In ₄ Te ₃	278.0(4)[30]
Na ₂₄ In ₅ O ₁₅	274.5(2)[34]	In ₅ S ₄	276.6(2)[31]
In ₁₁ Mo ₄₀ O ₆₂	262–269[35]	In ₆ S ₇	274.1(2)[32]
In ₆ La ₁₀ O ₆ S ₁₇	286.3(4)[36]	In ₆ Se ₇	276.0(5)[33]
<i>In-C</i>			
(THF) ₂ Li[H ₃ In ₂ {C(Sime ₃) ₃] ₂	220(3)[37]	Inme ₃ (g)	209.3(6)[42]
(Inme ₂) ₂ [N(CH ₂ CH ₂) ₂ Nme] ₂	216.1(6); 216.3(6)[38]	Inme ₃ (s)	216(4); 224(6);
me-In(me-piperazin) ₂	213.7(7)[38]		225(6)[43]
(Inme)(Inme ₂) ₂ (meNCH ₂ CH ₂ Nme) ₂	218(1)–220(2)[38]	InCl ₂ me	205.2(9)[46]
meInCl ₂ · NH ₂ Cme ₃	213.9(8)[39]	[Inme ₂] ⁺ Br ⁻	211.6(6); 222.6(7)[47]
[(me ₃ C) ₂ InOCH ₂ CH ₃] ₂	221(2); 222(1)[40]	InClme ₂	217.9(7)[48]
K[In(CH ₂ Sime ₃) ₄]	223.6(4); 223.4(4);	KInme ₄	223.9(3)[49]
	223.5(4); 225.1(4)[41]	CsInme ₄	226(2)[49]
In[CH(Sime ₃) ₂] ₃	219.6(6)[5]	NaIn(C ₆ H ₅) ₄	223.0(3)[50]
In(C ₆ H ₅) ₃	211(1); 216(1)[44]	(me ₄ As)[InCl ₃ me]	218(2)[51]
[In(C ₅ H ₅) ₃] _∞	> 223.7[45]	(me ₂ In-NMe ₂) ₂	217(2)[52]
<i>In-Br</i>			
In ₂ Br ₃	255.2; 257.5[25]	In ₃ Br ₃ Co ₄ (CO) ₁₅ ^b	269.6–280.0[55]
In ₅ Br ₇	245.9–269.1[26]	[InBr ₂ Co ₂ (CO) ₈]	256.1–258.6[56]
InBr ₃ ^a	265.3–267.9[26]	InTeBr	252.0(4)[57]
In ₂ Br ₄	250–251[25,53]		
(Mesitylen) ₂ In[InBr ₄]	246.6–250.0[54]		

^a Koordinationszahl am In = 6. ^b Verbrückende Br.

Eine zu **3** ähnliche Molekülstruktur weist das kürzlich synthetisierte und strukturanalytisch charakterisierte (THF)₂Li(μ-Cl)₂In[Si(Sime₃)₃]₂ auf [58].

Experimenteller Teil

Darstellung von In₂Br₄ · 2TMEDA

Eine Suspension von 4.17 g (36.6 mmol) Indium-Folie und 9.21 g (26.0 mmol) InBr₃ in 400 ml Xylol wird 20 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit 20 ml TMEDA versetzt und weitere 16 h refluxiert. Die noch heiße Lösung gießt man vom Ungelösten ab, und das Produkt kristallisiert beim Abkühlen auf Zimmertemperatur in Form von farblosen Nadeln aus. Eine zweite Fraktion wird erhalten, indem man den ungelösten Rückstand nochmals mit siedendem Xylol behandelt.

Ausbeute: 13.8 g (17.7 mmol; 91% bezogen auf InBr₃).

Zers.-P. (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon): 165 °C.

Elementaranalyse (%): (C₁₂H₃₂Br₄In₂N₄) C, gef. 19.2, ber. 18.4; N, gef. 7.2, ber. 7.2%; H, gef. 4.3, ber. 4.1.

Darstellung von **1**

Man versetzt eine Suspension von 2.12 g (2.71 mmol) In₂Br₄ · 2TMEDA in 30 ml

n-Pentan bei -60°C langsam mit 12.6 ml einer 0.86 M Lösung von Lithium-bis(trimethylsilyl)methyl [9] (10.8 mmol) in Diethylether. Danach erwärmt man im Laufe einer Stunde auf Raumtemperatur (Abscheidung von elementarem Indium ab $\sim -20^{\circ}\text{C}$) und läßt 45 min weiterrühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum in eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle destilliert, der Rückstand mit 30 ml n-Pentan aufgenommen und filtriert. Man erhält eine orangerote Lösung, aus der beim Abkühlen auf -30°C das Diindan auskristallisiert. Aus der Mutterlauge läßt sich nach Abtrennen des Lösungsmittels Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]indan (**2**) durch Vakuumsublimation (siehe unten) isolieren.

Ausbeute: **1** 1.27 g (1.46 mmol; 54%); orangerote Kristalle.

2 0.62 g (1.05 mmol; 29%); farblose Kristalle.

Charakterisierung von **1**

Zers.-P. (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon): 154°C .

Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 880; ber. 867.2 g/mol.

Massenspektrum (70 eV; 365 K): 707.1 (1%) $M^+ - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$; 433.1 (100%) $1/2 M^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; C_6D_6): $\delta = 0.90$ ppm (C-H); 0.27 ppm (SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (20.12 MHz; C_6D_6): $\delta = 5.0$ ppm (SiMe_3); 28.2 ppm (In-C).

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 1255sh, 1250s $\delta(\text{CH}_3)$; 1022s $\delta(\text{CH})$; 916m, 898m, 845vs, 783w, 768s, 750s, 725sh alle $\rho(\text{CH}_3\text{Si})$; 682m, 660s, 595m alle $\nu(\text{SiC}_3)$; 479s $\nu_{as}(\text{InC}_2)$; 460m $\nu_s(\text{InC}_2)$; 410w, 331w $\rho(\text{SiC}_3)$.

Raman-Spektrum (Lösung in Benzol; Erregerlinie 647 nm; cm^{-1}): 798w, 765w, 748vw, 729vw alle $\rho(\text{CH}_3\text{Si})$; 681m, 665m $\nu(\text{SiC}_3)$; 603vs (Benzol); 485sh $\nu_{as}(\text{InC}_2)$; 463s $\nu_s(\text{InC}_2)$; 400w (Benzol); 342 $\rho(\text{SiC}_3)$; 246 m.

Darstellung von **2** (vgl. [5])

2.29 g (6.46 mmol) InBr_3 werden in 20 ml Diethylether gelöst und bei 0°C langsam mit 22.5 ml einer 0.86 M Lösung von Lithium-bis(trimethylsilyl)methyl (19.4 mmol) im gleichen Lösungsmittel versetzt. Danach wird 2.5 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 30 ml n-Pentan aufgenommen und filtriert. **2** zersetzt sich in Lösung bei Lichteinwirkung langsam unter Abscheidung von Indiummetall, daher sind alle Arbeiten möglichst unter Ausschluß von Licht durchzuführen. Das Filtrat engt man zur Trockne ein und sublimiert das Produkt bei 10^{-4} Torr und einer Ölbadtemperatur von 100°C .

Ausbeute: 2.50 g (4.22 mmol; 65%).

Charakterisierung von **2**

Schmp. (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon): 106°C .

Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 588; ber. 593.0 g/mol.

Massenspektrum (70 eV; 330 K): 577.1 (4.6%) $M^+ - \text{CH}_3$; 433.1 (100%) $M^+ - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; C_6D_6): δ 0.28 ppm (C-H); 0.25 ppm (SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (20.12 MHz; C_6D_6): δ 6.0 ppm (SiMe_3); 22.6 ppm (In-C).

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 1258sh, 1249s $\delta(\text{CH}_3)$; 1027s $\delta(\text{C-H})$; 930m, 845vs, 789w, 770m, 752m, 725w alle $\rho(\text{CH}_3\text{Si})$; 682m, 665m, 610w $\nu(\text{SiC}_3)$; 463m $\nu_{as}(\text{InC}_3)$; 449w $\nu_s(\text{InC}_3)$; 335vw $\rho(\text{SiC}_3)$.

Die Aufnahme eines Raman-Spektrums gelang wegen der starken Fluoreszenz der Probe im kristallinen wie gelösten Zustand nicht.

Darstellung von 3

Zu einer Lösung von 1.76 g (4.96 mmol) InBr_3 in 20 ml Diethylether tropft man bei 0°C eine Mischung von 11.6 ml einer 0.86 M Lösung von Lithium-bis(trimethylsilyl)methyl (9.93 mmol) im gleichen Lösungsmittel und 0.8 ml (0.62 g; 5.3 mmol) Tetramethylethylendiamin. Anschließend läßt man auf Zimmertemperatur erwärmen, rührt noch eine Stunde weiter und destilliert im Vakuum das Lösungsmittel ab. Den Rückstand behandelt man zweimal mit jeweils 50 ml n-Pentan, filtriert und kristallisiert 3 bei -50°C aus der Lösung aus.

Ausbeute: 2.43 g (3.39 mmol; 68%).

Charakterisierung von 3

Schmp. (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon): $168\text{--}169^\circ\text{C}$.

Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 673; ber. 716.6 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; C_6D_6): $\delta = 1.98$ ppm (N- CH_3); 1.65 ppm (N- CH_2); 0.48 ppm (Si me_3); -0.05 ppm (C-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (20.12 MHz; C_6D_6): $\delta = 57.5$ ppm (N- CH_2); 46.5 ppm (N- CH_3); 14.0 ppm (In-C); 5.5 ppm (Si me_3).

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 1290 m (TMEDA); 1256s, 1247s $\delta(\text{CH}_3)$; 1185w, 1161w, 1128w, 1100vw, 1063w, 1034m alle TMEDA; 1018s $\delta(\text{C-H})$; 948m, 926m, 846vs, 789m, 775m, 753m, 730m alle $\rho(\text{CH}_3\text{Si})$; 688m, 666m, 608w alle $\nu(\text{SiC}_3)$; 472 m $\nu(\text{InC}_2)$; 439w; 405w.

Dank

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Strähle (Tübingen) und Herrn Prof. Dr. G. Becker (Stuttgart); ferner danken wir Herrn Dr. O. Mundt (Stuttgart) für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Literatur

- 1 W. Uhl, Z. Naturforsch. B, 43 (1988) 1113.
- 2 J.C. Beamish, R.W.H. Small und I.J. Worrall, Inorg. Chem., 18 (1979) 220; R.W.H. Small und I.J. Worrall, Acta Crystallogr., Sect. B, 38 (1982) 250.
- 3 W. Uhl, M. Layh und T. Hildenbrand, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 4 D.G. Tuck, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 684.
- 5 A.J. Carty, M.J.S. Gynane, M.F. Lappert, S.J. Miles, A. Singh und N.J. Taylor, Inorg. Chem., 19 (1980) 3637.
- 6 B.H. Freeland und D.G. Tuck, Inorg. Chem., 15 (1976) 475.
- 7 I. Sinclair und I.J. Worrall, Can. J. Chem., 60 (1982) 695.
- 8 M.J. Taylor, D.G. Tuck und L. Victoriano, Can. J. Chem., 60 (1982) 690.
- 9 P.J. Davidson, D.H. Harris und M.F. Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 2268.
- 10 H. Bock und W. Kaim, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 4429; H. Bock und W. Kaim, Acc. Chem. Res., 15 (1982) 9; H.-D. Hausen und W. Kaim, Z. Naturforsch. B, 43 (1988) 82.
- 11 R. Allmann, in A.L. Rheingold, Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1977.
- 12 A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Fifth Edition, Clarendon Press, Oxford, 1984, S. 444.
- 13 R.D. Rogers, R.V. Bynum und J.L. Atwood, J. Cryst. Spectr. Res., 14 (1984) 29.
- 14 C.L. Raston, C.R. Whitaker und A.H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1988) 991.
- 15 B.A. Frenz, The ENRAF-NONIUS CAD4 SDP, a Realtime System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination, in Computing in Crystallography, 64-71, Delft: University Press, 1987. VAXSDP, Ver. 3.0 (1987).

- 16 G.M. Sheldrick, *Crystallographic Computing* 3, Oxford. University Press, 1985.
- 17 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 321.
- 18 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- 19 W.H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 1139.
- 20 *International Tables for X-Ray Crystallography*, 3. Auflage. Vol. 1. The Kynoch Press, Birmingham, 1969.
- 21 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.
- 22 A. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, 1961.
- 23 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.
- 24 M.A. Khan, C. Peppe und D.G. Tuck, *Can. J. Chem.*, 62 (1984) 601.
- 25 T. Staffel und G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 552 (1987) 113.
- 26 T. Staffel und G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 563 (1988) 27.
- 27 K. Schubert, E. Dörre und E. Günzel, *Naturwissenschaften*, 41 (1954) 448; W.J. Duffin und J.H.C. Hogg, *Acta Crystallogr.*, 20 (1966) 566.
- 28 A. Likforman, D. Carré, J. Etienne und B. Bachet, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 31 (1975) 1252; J. Rigoult, A. Rinsky und A. Kuhn, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 36 (1980) 916.
- 29 J.H.C. Hogg, H.H. Sutherland und D.J. Williams, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 1590.
- 30 J.H.C. Hogg und H.H. Sutherland, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 2483.
- 31 T. Wadsten, L. Arnberg und J.-E. Berg, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 36 (1980) 2220.
- 32 J.H.C. Hogg und W.J. Duffin, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 111.
- 33 J.H.C. Hogg, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 27 (1971) 1630.
- 34 G. Wagner und R. Hoppe, *J. Less-Common Met.*, 116 (1986) 129.
- 35 H.J. Mattausch, A. Simon und E.-M. Peters, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3428.
- 36 L. Gastaldi, D. Carré und M.P. Pardo, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 2365.
- 37 A.G. Avent, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith und A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 988.
- 38 A.M. Arif, D.C. Bradley, H. Dawes, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse und B. Hussain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2159.
- 39 M. Veith und O. Recktenwald, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 19.
- 40 D.C. Bradley, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse, B. Hussain, *Organometallics*, 7 (1988) 1112.
- 41 R.B. Hallock, O.T. Beachley, Jr., Y.-J. Li, W.M. Sanders, M.R. Churchill, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3683.
- 42 G. Barbe, J.L. Hencher, Q. Shen und D.G. Tuck, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 3936.
- 43 E.L. Amma und R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4141; R.G. Vranka und E.L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3121.
- 44 J.F. Malone und W.S. McDonald, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 3362.
- 45 F.W.B. Einstein, M.M. Gilbert und D.G. Tuck, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2832.
- 46 K. Mertz, W. Schwarz, F. Zettler und H.D. Hausen, *Z. Naturforsch. B*, 30 (1975) 159.
- 47 H.D. Hausen, K. Mertz, J. Weidlein und W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) 291.
- 48 H.D. Hausen, K. Mertz, E. Veigel und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 410 (1974) 156.
- 49 K. Hofmann und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) 17.
- 50 K. Hofmann und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) 25.
- 51 H.J. Guder, W. Schwarz, J. Weidlein, H.J. Widler und H.D. Hausen, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1185.
- 52 K. Mertz, W. Schwarz, B. Eberwein, J. Weidlein, H. Hess und H.D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 429 (1977) 99.
- 53 H.P. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 251.
- 54 J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 367.
- 55 P.D. Cradwick und D. Hall, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 203.
- 56 P.D. Cradwick, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 251.
- 57 R. Kniep und A. Wilms, *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980) 763.
- 58 A.M. Arif, A.H. Cowley, T.M. Elkins und R.A. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1776.