

Die 3-(N,N-Dimethylamino)prop-1-enyl-Gruppe als Chelatligand in Organoindium-Verbindungen

Thomas Herbrich, Karl-Heinz Thiele* und Kurt Merzweiler

Halle/S., Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1996, angenommen 23. April 1997.

Inhaltsübersicht. InBr₃ reagiert mit Me₂NCH₂CH=CHMgCl (Molverhältnis 1:2) in Diethylether als Lösungsmittel zu (Me₂NCH₂CH=CH)₂InBr (**1**), der ersten Indium-Alkenylverbindung mit aminofunktionalisierten Alkenylresten. Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt das Vorliegen eines Chelatkomplexes an. **1** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Fddd* mit *Z* = 16, *a* = 14,904(2) Å,

b = 17,1405(14) Å und *c* = 21,035(2) Å. Aus Me₂InBr und Me₂NCH₂CH=CHMgCl (Molverhältnis 1:1) wurde (Me₂NCH₂CH=CH)InMe₂ (**2**) als farblose, bei Raumtemperatur flüssige, monomere Verbindung erhalten. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie Massenspektren werden mitgeteilt.

The 3-(N,N-Dimethylamino)prop-1-enyl Group as a Chelate Ligand in Indium Organyls

Abstract. InBr₃ reacts with Me₂NCH₂CH=CHMgCl (molar ratio 1:2) to form (Me₂NCH₂CH=CH)₂InBr (**1**) as the first indium alkenyl compound with amino-functionalized alkenyl groups. The X-ray structure determination shows the formation of a chelate complex. **1** crystallizes in the orthorhombic space group *Fddd* with the unit cell parameters *a* = 14.904(2) Å, *b* = 17.140(1) Å and *c* = 21.035(2) Å. By re-

action of Me₂InBr with Me₂NCH₂CH=CHMgCl (molar ratio 1:1) (Me₂NCH₂CH=CH)InMe₂ (**2**) is formed as a colorless, at room temperature liquid, monomeric compound. The n.m.r. and mass spectra are discussed.

Keywords: Organoindium compounds; chelate complexes; crystal structure

Einleitung

Über Alkenylverbindungen des Aluminiums, Galliums und insbesondere des Indiums ist relativ wenig bekannt. Vom Gallium und Indium wurden Vinylverbindungen beschrieben, die durch die Ausbildung von Vinyl-Brücken assoziieren, während die Me₂O-Addukte derselben Verbindungen monomer vorliegen [1]. Unter dem Aspekt der Anwendung für MOCVD-Verfahren wurden Indiumverbindungen mit aminofunktionalisierten Organylgruppen synthetisiert, da diese durch N→In-Wechselwirkungen monomer auf-

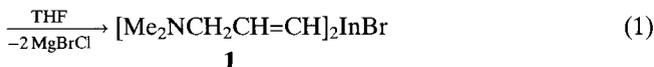
gebaut sind und teilweise relativ hohe Dampfdrücke aufweisen. Dabei untersuchte man unter anderem Komplexe mit dem 2-[(Dimethylamino)methyl]phenyl- [2–4] und dem 3-(N,N-Dimethylamino)propyl-Rest [5–8]. Letzterer zeichnet sich neben der Fähigkeit zur Chelatbildung durch eine geringe Molmasse, aber auch durch eine recht hohe Beweglichkeit aus. Eine eingeschränkte Beweglichkeit bei gleichzeitig geringer Molmasse weist dagegen der 3-(N,N-Dimethylamino)prop-1-enyl-Rest auf, der als Organylgruppe in Organoelementverbindungen bisher nicht anzutreffen ist. Wir studierten deshalb die Einführung dieser Organylgruppe in indiumorganische Verbindungen und waren besonders daran interessiert, ob assoziierte Alkenylverbindungen ähnlich den Vinylderivaten entstehen oder ob eine intramolekulare In←N-Wechselwirkung unter Bildung monomerer Verbindungen stattfindet. Über die Ergebnisse wird nachstehend berichtet.

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. K.-H. Thiele
Institut für Anorganische Chemie
der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg
Kurt-Mothes-Str. 2
D-06099 Halle

Ergebnisse und Diskussion

Indium(III)-bromid reagiert mit $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHMgCl}$ im Molverhältnis 1 : 2 in Diethylether gemäß Gl. (1) zu $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2\text{InBr}$ **1**, welches als farbloser, luftstabiler Feststoff isoliert werden konnte.



1 ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern sehr wenig, in aromatischen Kohlenwasserstoffen hingegen mäßig löslich. Die thermisch stabile Verbindung ist im Vakuum unzersetzt sublimierbar.

In der Gasphase liegt **1** monomer vor. So findet man im Massenspektrum infolge der Existenz der Isotope ^{79}Br und ^{81}Br Molekülionenpeaks bei 362 m/z (0,5%) und 364 m/z (0,5%), aber keine Peaks bei höheren Massenzahlen.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen der CH_3 - und CH -Gruppen scharfe Signale für die Vinyl-Protonen in Form von Dubletts bei 6,55 und 6,73 ppm, was den Werten für unsubstituierte Vinylverbindungen des Indiums von 6,43 bzw. 6,67 ppm (Mittelwert) [1] entspricht. Die Kopplungskonstante liegt mit 12,04 Hz im Bereich für cis-ständige Vinylprotonen, deren Werte in der Literatur mit 2–15 Hz

angegeben wird [9]. Als Folge der Kopplung mit den Protonen der benachbarten CH_2 -Gruppe ist eines der Dubletts deutlich strukturiert (Abb. 1).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Tab. 1) waren nur drei der erwarteten vier Signale zu finden. Das Signal des C_α -Atoms ist vermutlich wegen des Kernspins des Indiumatoms (9/2) nicht zu beobachten. Das Signal des C_β -Atoms bei 141,1 ppm liegt im Bereich der bei unsubstituierten Vinylverbindungen des Indiums gefundenen Werte (136–143 ppm) [1].

Bei einer Temperatur von -50°C konnten aus Toluol als Lösungsmittel Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden. **1** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Fddd* mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 2, die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter in Tab. 3 und ausgewählte Bindungslängen in Tab. 4 zusammengestellt [10].

Wie Abb. 2 zeigt, werden im Molekül von **1** analog dem entsprechenden Bis(dimethylaminopropyl)indiumbromid [11] als Folge einer $\text{N} \rightarrow \text{In}$ -Wechselwirkung zwei gewinkelte Chelatringe ausgebildet. **1** besitzt eine zweizählige Drehachse, die durch die Atome In und Br verläuft. Der Bindungslänge In–N beträgt 2,450(3) Å und liegt damit im Bereich der In–N-Bindungslängen im $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{InCl}$ von 2,442(3) bzw. 2,482(2) Å [4]. Sie ist etwas kürzer als im $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{InBr}$ (2,51(1) bzw. 2,53(1) Å) [11],

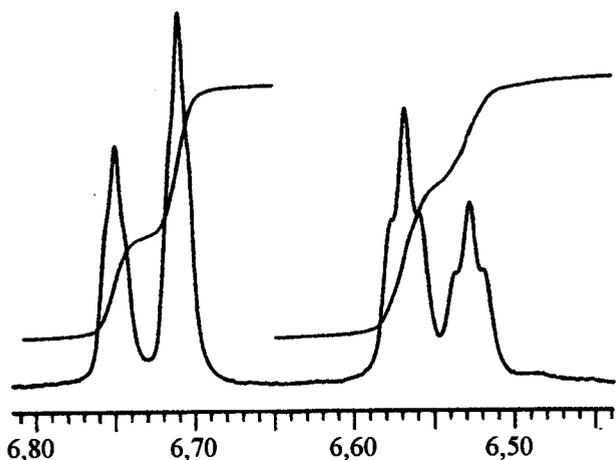


Abb. 1 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **1**

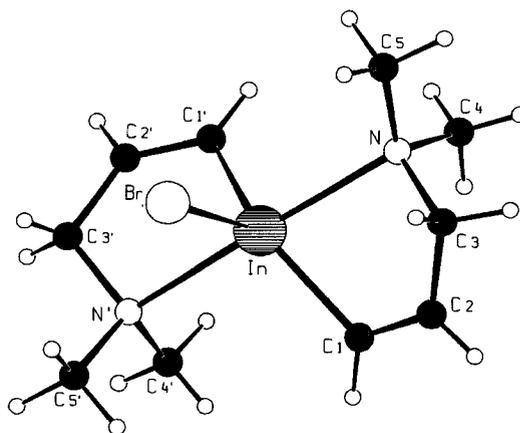


Abb. 2 Molekülstruktur von **1** (SCHAKAL 92 [18])

Tabelle 1 ^{13}C -NMR-Spektren von **1**, **2** und Vergleichssubstanzen ([ppm], C_6D_6 , 20°C)

Verbindung	C_α	C_β	C_γ	C_δ	In– CH_3	Lit.
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$			62,90		–	[12]
1	nicht beob.	141,11	62,73	45,49	–	
2	153,02	136,49	65,24	46,14	–8,28	
$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{InMe}_2$	153,2	142,5	–	–	–6,3	[1]
$(\text{DMAP})\text{InMe}_2$	10,7	25,9	64,8	46,3	–7,5	[5, 6]

DMAP = $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

Tabelle 2 Kristallographische Daten von **1**

Formel	C ₁₀ H ₂₀ BrN ₂ In
Molmasse [g/mol]	363,01
Meßtemperatur [K]	293(2)
Strahlung	MoK α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Raumgruppe	Fddd
Zellparameter [\AA]	$a = 14,904(2)$ $b = 17,1405(14)$ $c = 21,035(2)$
Zellvolumen [\AA^3]	5373,5(9)
Z	16
$d_{\text{rönt.}}$ [g/cm ³]	1,795
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm ⁻¹]	4,704
F(000)	2848
Meßbereich [°]	$2 < 2\theta < 26^\circ$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq 18, 0 \leq k \leq 21,$ $0 \leq l \leq 25$
gemessene Reflexe	1318
unabhängige Reflexe	1318 [R(int) = 0.0000]
Verfeinerung	In, Br, C, N anisotrop
GOF on F^2	1.000
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0612
R (sämtliche Daten)	R1 = 0.0419, wR2 = 0.0659
max. Restelektronendichte [e \AA^{-3}]	0.361
verwendete Programme	SHELXS-86, SHELXL-93 [19]
Meßgerät	Stoe Stadi IV

Tabelle 3 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **1**

Atom	x	y	z	U(eq)
In	3202(1)	1250	1250	22(1)
N	3149(2)	518(2)	250(1)	23(1)
Br	4940(1)	1250	1250	36(1)
C(1)	2731(2)	119(2)	1533(2)	28(1)
C(2)	2864(2)	-440(2)	1104(2)	29(1)
C(3)	3298(2)	-292(2)	472(2)	29(1)
C(4)	2219(2)	605(2)	10(2)	33(1)
C(5)	3789(3)	719(2)	-253(2)	36(1)

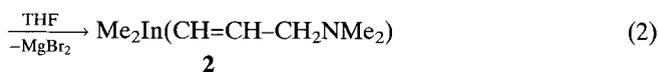
Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [°] von **1**

In–Br	2,591(1)	N–In–Br	91,8(1)
C(1)–In	2,146(3)	N–In–N'	176,3(1)
N–In	2,450(3)	C1–In–N	76,4(1)
C(1')–In	2,146(3)	C1–In–C1'	141,8(2)
N'–In	2,450(3)	C1–In–Br	109,1(1)
C(1)–C(2)	1,331(5)	C1–In–N'	102,3(1)
C(2)–C(3)	1,500(5)	C2–C1–In	114,4(3)
C(3)–N	1,483(4)	C3–N–In	101,8(2)
C(4)–N	1,483(4)	C1–C2–C3	123,0(3)
C(5)–N	1,466(4)	N–C3–C2	111,9(2)

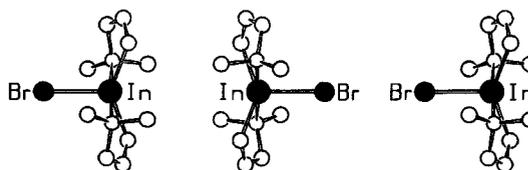
Die mit ' gekennzeichneten Atomlagen wurden durch die Anwendung der Symmetrioperation $1 - x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - z$ erhalten.

was auf die kürzere Bindungslänge C1–C2 in **1** zurückzuführen sein dürfte, die mit 1,331(5) \AA im Erwartungsbereich einer Doppelbindung liegt. Allerdings sind die beiden Winkel In1–C1–C2 und C1–C2–C3 deutlich von 120° verschieden. Der Abstand In–C1 entspricht mit 2,146(3) \AA Werten im (Me₂NCH₂CH₂CH₂)₂InBr (2,16(1) \AA [11]) und im [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂InCl (2,144(3) \AA [3]). Das In-Atom ist verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert, wobei die axialen Positionen von den beiden N-Atomen und die äquatorialen von den Atomen C1, C1' und Br eingenommen werden. Der Winkel N–In–N' weicht mit 176,3(1)° nur geringfügig von einer linearen Anordnung ab. Hingegen ist der Winkel C1–In–C1' mit 141,8(2)° im Vergleich mit dem Idealwert von 120° stark aufgeweitet, allerdings weniger als im (Me₂NCH₂CH₂CH₂)₂InBr (150,4(6)°). Dort ist die Aufweitung als Folge einer „long-range-Koordination“ des Bromatoms eines Nachbarmoleküls an das Indiumatom erzwungen [11]. In **1** ist dagegen eine solche Wechselwirkung nicht zu beobachten. Vielmehr erfolgt im Kristall eine Anordnung der Moleküle gemäß Abb. 3, wobei die In- und Br-Atome entlang der a-Achse der Elementarzelle ausgerichtet sind. Die Bindungslänge In–Br ist mit 2,591(1) \AA aufgrund der fehlenden In–Br–In-Brücken zum nächsten Molekül kürzer als im (Me₂NCH₂CH₂CH₂)₂InBr mit 2,644(4) \AA [11].

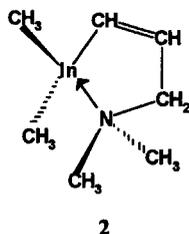
Eine nicht von vornherein zu erwartende Ähnlichkeit zwischen 3-(N,N-Dimethylamino)prop-1-enyl- und 3-(N,N-Dimethylamino)propyl-Verbindungen zeigte sich auch bei Verbindungen des Typs Me₂InR. Setzt man Dimethylindiumchlorid mit Dimethylaminoprop-1-enyl-magnesiumchlorid im Molverhältnis 1:1 gemäß Gl. (2) um, so erhält man monomer aufgebautes Me₂In(CH=CH–CH₂NMe₂) **2** in Form einer farblosen, kaum luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, im Vakuum unzersetzt destillierbaren Flüssigkeit, die oberhalb von 200 °C unter Abscheidung von Indium an den Gefäßwänden zerfällt.



Im ¹H-NMR-Spektrum von **2** erscheinen die Signale der beiden Vinyl-Protonen bei 7,15 und 6,49 ppm in Form von Dubletts mit einer Kopplungskonstante von

**Abb. 3** Ausschnitt aus der Elementarzelle von **1** (SCHAKAL 92 [18])

$J^{H,H} = 12,59$ Hz, die im Erwartungsbereich von Verbindungen mit cis-ständigen Vinyl-Protonen liegt. Das Signal des Protons in Nachbarstellung zur CH_2 -Gruppe ist als Folge der Kopplung ebenfalls, jedoch nur schwach strukturiert. Das Signal des dem In-Atom benachbarten Protons ist gegenüber dem Komplex **1** um 0,4 ppm nach tieferem Feld verschoben, was auf die geringere Polarität der In-C-Bindungen in **2** zurückzuführen ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** (Tab. 1) ist das C_γ -Signal der $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppe gegenüber den Verhältnissen beim Allyldimethylamin ($\delta = 62,9$ ppm) [12] nach tieferem Feld verschoben. In Analogie zur Situation im $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{InMe}_2$ [5, 6] spricht dies für eine $\text{N} \rightarrow \text{In}$ -Wechselwirkung und damit für eine Chelatstruktur. Die chemische Verschiebung des C_α -Signals von **2** ist mit der des $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{InMe}_2$ [1] praktisch identisch. Bei diesem erfolgt eine Assoziation der Moleküle durch Ausbildung von Vinylbrücken. Eine solche sollte in **2** infolge der koordinativen Abschirmung des Indiumatoms durch den Chelatliganden nicht zu erwarten sein. Als Hinweis darauf kann das Fehlen von Peaks oberhalb des Moleküllionenpeaks im Massenspektrum der Verbindung angesehen werden (s. exp. Teil). Damit sprechen alle Befunde für einen Aufbau von **2** entsprechend der nachstehenden Formel.



2

Versuche, diese Konstitution durch eine Kristallstrukturanalyse zu bestätigen, blieben bisher erfolglos. Die Verbindung bleibt beim Abkühlen bis -100°C flüssig und erstarrt bei weiterer Abkühlung glasig.

Der Dampfdruck von **2** beträgt bei 20°C 0,38 mbar. Da die Zersetzungstemperatur bei ca. 200°C liegt, kann **2** als ein potentieller Precursor für MOCVD-Verfahren betrachtet werden.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas durchgeführt (Schlenk-Technik). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet und mit Schutzgas gesättigt.

Als Ausgangsstoffe wurden InBr_3 [13] und Me_2InBr [14], verwendet. γ -Chlorallyl-dimethylammoniumchlorid wurde entsprechend Literaturangaben [15] durch Umsetzung von z-1,3-Dichlorpropen mit Dimethylamin und anschließender Überführung des Amins in das Hydrochlorid mittels Salzsäure dargestellt.

Die Aufnahmen der NMR-Spektren erfolgte an einem Gerät vom Typ Gemini 300 BB der Firma Varian. Die Mas-

senspektren wurden mit einem Sektorfeldgerät AMD 402 der Firma AMD Intectra GmbH (EI-MS, 70 eV) aufgenommen. Der Dampfdruck von **2** wurde durch eine statische Absolutdruckbestimmung ermittelt.

Darstellung von $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHMgCl}$. 78 g (0,5 mol) γ -Chlorallyl-dimethylammoniumchlorid werden mit einer Lösung von 20 g (0,5 mol) NaOH in 500 ml H_2O geschüttelt. Die abgeschiedene organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Lösung dreimal mit je 100 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und über MgSO_4 getrocknet. Man entfernt den Diethylether im Vakuum und reinigt das zurückbleibende γ -Chlorallyl-dimethylamin durch Destillation ($\text{Kp}_{30} = 50\text{--}60^\circ\text{C}$).

Zu einer Suspension von 10 g (0,41 mol) Magnesiumpulver, das mittels 0,73 g (4,1 mmol) Anthracen aktiviert wurde [16], in 250 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren bei Zimmertemperatur 49 g (0,41 mol) γ -Chlorallyl-dimethylamin und erhitzt das Reaktionsgemisch 8 h unter Rückfluß zum Sieden. Anschließend wird der Feststoffanteil abfiltriert und der Gehalt der Lösung an Grignard-Verbindung durch eine Gilmanische Doppeltitration [17] bestimmt.

Darstellung von $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2\text{InBr}$ **1.** Man löst 3,55 g (0,01 mol) InBr_3 in 100 ml Tetrahydrofuran, kühlt auf eine Temperatur von 0°C und tropft unter intensivem Rühren langsam 0,02 mol $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHMgCl}$ hinzu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur erwärmt, noch 4 h lang gerührt und danach das Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wird im Vakuum (1 Torr) auf eine Temperatur von $80\text{--}100^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei **1** in Form farbloser Kristalle sublimiert. Ausbeute 2,7 g (76%). $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{BrIn}$ ($M = 362,7$ g/mol); C 33,20 (ber.: 33,05); H 5,58 (5,51); N 7,99 (7,71); Br 21,89 (22,14); In 31,76 (31,59)%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 30°C), δ [ppm]: 2,09 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2,17 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 6,55 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH=}$), 6,73 (d, 1H, $=\text{CH-In}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 30°C) δ [ppm]: 45,49 ($\text{CH}_3\text{-N}$), 62,73 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 141,11 ($\text{CH}_2\text{-CH=}$). MS (70 eV) [m/z] (%): 363 (0,5) $[\text{M}]^+$, 283 (95) $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH})_2\text{In}]^+$, 279 (50) $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH})\text{InBr}]^+$, 199 (20) $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH})\text{In}]^+$, 194 (2) $[\text{InBr}]^+$, 115 (35) $[\text{In}]^+$, 84 (99) $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}]^+$, 58 (100) $[\text{Me}_2\text{NCH}_2]^+$.

Darstellung von $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}]\text{InMe}_2$ **2.** 8,55 g (38 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{InBr}$ werden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlung auf eine Temperatur von 0°C gibt man langsam 38 mmol $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHMgCl}$ hinzu, erwärmt das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur und rührt noch 2 h lang. Das ausgeschiedene Magnesiumhalogenid wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die zurückbleibende Flüssigkeit durch Vakuumdestillation ($\text{Kp}_5\text{Torr} = 50\text{--}55^\circ\text{C}$) gereinigt. Ausbeute 7,04 g (81%). $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NiIn}$ ($M = 228,8$ g/mol). C 35,87 (ber.: 36,68); H 6,49 (6,99); N 6,57 (6,11); In 48,58 (50,22)%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 30°C) δ [ppm]: -0,15 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-In}$), 1,81 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2,57 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 6,49 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{-CH=}$), 7,15 (d, 1H, $=\text{CH-In}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 30°C) δ [ppm]: -8,28 ($\text{CH}_3\text{-In}$), 46,14 ($\text{CH}_3\text{-N}$), 65,24 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 136,49 ($\text{CH}_2\text{-CH=}$), 153,02 ($=\text{CH-In}$). MS (70 eV) [m/z] (%): 229 (21) $[\text{M}]^+$, 214 (13) $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH})\text{InCH}_3]^+$, 199 (1,5) $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH})\text{In}]^+$, 145 (17) $[\text{In}(\text{CH}_3)_2]^+$, 115 (28) $[\text{In}]^+$, 84 (42) $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}]^+$, 58 (100) $[\text{Me}_2\text{NCH}_2]^+$.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die materielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] W. Fries, K. Stille, J. Weidlein, A. Haaland, *Spectrochim. Acta* **1980**, 36 A, 611.
- [2] H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, A. Dietrich, F. H. Görlitz, L. Pohl, M. Hostalek, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2093.
- [3] M. Khan, R. C. Steevensz, D. G. Tuck, J. G. Noltes, P. W. R. Corfield, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3407.
- [4] R. S. Steevensz, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 755.
- [5] H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, *Polyhedron*, **1990**, 9, 353.
- [6] A. Molassiotti, M. Moser, A. Stapor, F. Scholz, M. Hostalek, L. Pohl, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 54, 857.
- [7] U. Dümichen, K.-H. Thiele, T. Gelbrich, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 495, 71.
- [8] K.-H. Thiele, T. Herbrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2025.
- [9] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim 1986, S. 802.
- [10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-380140, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] H. Schumann, F. H. Görlitz, T. D. Seuß, W. Wassermann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 3.
- [12] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984, S. 203.
- [13] H. Schmidbaur, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. II, 1987, S. 868.
- [14] H. C. Clark, A. C. Richard, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 13, 61.
- [15] J. v. Braun, M. Kühn, J. Weismantel, *Liebigs Ann. Chem.* **1926**, 449, 249.
- [16] B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 845.
- [17] H. Gilman, F. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 447.
- [18] E. Keller, SCHAKAL 92, Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Univ. Freiburg 1993.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, SHELX-76, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976), Göttingen (1986).