

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von basefreiem Tris(trimethylsilyl)methyl-Lithium gegenüber den Trihalogeniden der Erdmetalle und des Eisens

T. Viehhaus, W. Schwarz, K. Hübler, K. Locke und J. Weidlein*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 2000.

Professor Josef Goubeau in memoriam

Inhaltsübersicht. Basefreies Tris(trimethylsilyl)methyl-Lithium, Tsi-Li, reagiert mit den Trihalogeniden der Erdmetalle (MHal₃ mit M = Al, Ga, In und Hal = Cl, Br, I) primär unter Bildung der Metallate [Tsi-MHal₃]Li. Vor allem mit den schwereren Halogeniden von Ga und In findet aber mit überschüssigem Tsi-Li zusätzlich zur simplen Metathese gleichzeitig auch eine Methylierung statt, die in unterschiedlichem Maße die Mono- und Dimethylverbindungen Tsi-M(Me)Hal (M = Ga, In; Hal = I), Tsi-MMe₂ (M = Ga) bzw. das Bis-(trisyl)derivat (Tsi)₂InMe sowie stets als Nebenprodukt noch 1,3-Disilacyclobutan ergibt. Durch mehrma-

lige, fraktionierende Kristallisationen oder Sublimationen konnten Vertreter dieser Verbindungstypen aus den Reaktionsmischungen isoliert und mit spektroskopischen Methoden (¹H, ¹³C, ²⁹Si-NMR; IR, Raman) sowie zum Teil röntgenographisch charakterisiert werden. FeCl₃ reagiert mit Tsi-Li (Verhältnis 1:3) in Toluol bei 55–60 °C unter Reduktion, wobei rotviolettes Fe(Tsi)₂, 1,1,1-Tris(trimethylsilyl)-2-phenylethan und geringe Mengen an Tsi-Cl gebildet werden. Fe(Tsi)₂ ist monomer, kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c und hat ein lineares C-Fe-C-Skelett mit Fe-C-Bindungsabständen von 204,5(4) pm.

The Variable Reaction Behaviour of Base-free Tris(trimethylsilyl)methyl Lithium with Trihalogenides of Earth-Metals and Iron

Abstract. Base-free tris(trimethylsilyl)methyl Lithium, Tsi-Li, reacts with the earth-metal trihalogenides (MHal₃ with M = Al, Ga, In and Hal = Cl, Br, I) primarily to give the metallates [Tsi-MHal₃]Li. Simultaneous to this simple metathesis a methylation also takes place, mainly with heavier halogenides of Ga and In with excess Tsi-Li, forming the mono and dimethyl compounds Tsi-M(Me)Hal (M = Ga, In; Hal = I), Tsi-MMe₂ (M = Ga), and the bis(trisyl)derivative (Tsi)₂InMe, respectively and the main by-product 1,3-disilacyclobutane. Representatives of each type of compound have been isolated by fractionating crystallizations or subli-

mations and characterized by spectroscopic methods (¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR, IR, Raman) and X-ray elucidations. Reduction takes place, when FeCl₃ reacts with Tsi-Li (1:3 ratio) in toluene at 55–60 °C, yielding red-violet Fe(Tsi)₂, 1,1,1-tris(trimethylsilyl)-2-phenyl ethane and low amounts of Tsi-Cl. Fe(Tsi)₂ is monomeric, crystallizes in the monoclinic space group C2/c and consists of a linear C-Fe-C skeleton with d(Fe-C) of 204,5(4) pm.

Keywords: Tris(trimethylsilyl)methyl compounds; Aluminium; Gallium; Indium; Iron; Crystal structures

Einleitung

Die Zahl der bekannten und auch eingehender charakterisierten Verbindungen mit einem, seltener auch zwei an das Zentralatom gebundenen Tris(trimethylsilyl)methyl- (Trisyl-, TRIS- oder einfach Tsi-)Liganden ist mittlerweile Legion [1]. In nahezu jeder Gruppe des Periodensystems sind Vertreter dieser Substanzfamilie zu finden, wobei der weitaus größte Teil mit Hilfe des einfach zugänglichen [2] Lithiumsalzes {(Tsi-Li) · 2(THF)}₂ synthetisiert worden ist. Diese Standard-

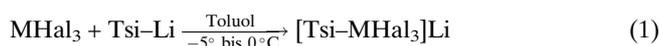
Ausgangsverbindung überträgt aber, besonders bei Lewis-aciden Reaktionspartnern mit einem Elektronenmangelzentrum, die Etherbase auf das Endprodukt oder führt unter Etherspaltung zu unerwünschten Neben- oder Folgeprodukten, deren Zusammensetzung, Bildungsweise und Struktur nur in seltenen Fällen aufgeklärt werden konnte. Daher sind in jüngerer Zeit Umsetzungen mit basefreiem, auf unterschiedliche Weise [3, 4] darstellbarem Tsi-Li in inerten Solventien durchgeführt worden. Neben dem trivialen Ligandenaustausch, der zur primär angestrebten Trisylsubstitution führt, ist dieses Lithiumorganyl auch zur parallel verlaufenden Methylierung des Zentralatoms sowie zu Redoxreaktionen unter gelegentlicher Beteiligung des häufig verwendeten Reaktionsmediums Toluol befähigt.

* Prof. Dr. J. Weidlein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart

In Fortsetzung unserer ersten Studien [4, 5] berichten wir nachfolgend über die Ergebnisse weiterer Umsetzungen von Erdmetall- und Eisenhalogeniden mit basefreiem Tsi-Li.

Synthesen, Eigenschaften und Spektren

Werden die Trihalogenide des Aluminiums, Galliums und Indiums bei Temperaturen um 0 °C oder darunter, in Toluol mit der ebenfalls toluolischen Lösung von basefreiem Tsi-Li im Molverhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht, erhält man in keinem Fall das zunächst angestrebte Monosubstitutionsprodukt Tsi-MHal₂ sondern nach Gl. (1) stets dessen Lewis Säure/Base-Addukt mit dem bei der Reaktion gebildeten Lithiumhalogenid:

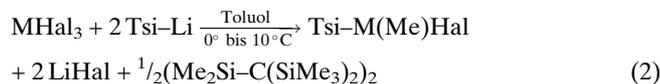


	Hal = Cl	Br	I
M (% Ausb.) = Al	1a (83) [4]	–	–
Ga	2a (31)	–	2c (58)
In	3a (<10)	3b (74)	3c (35)

Allerdings folgt nur die Reaktion mit AlCl₃ weitgehend dem formulierten Verlauf, das Trichloroaluminat [Tsi-AlCl₃Li] (**1a**) [4] entsteht mit Ausbeuten von mehr als 80%. Bei den übrigen Trihalogeniden treten in Abhängigkeit von deren Lewis-Acidität und Löslichkeit, aber auch der Temperatur Folgereaktionen ein, die zu meist schwierig zu entfernenden, metallhaltigen Spezies der Zusammensetzung Tsi-M(Me_{2-x})Hal_x (mit x = 0 und 1) sowie auch zu zweifach trisilylierten Produkten führen können. Die Ausbeuten sinken auf Grund aufwendigerer Reinigungsoperationen zusätzlich ab, das Ausbeuteminimum liegt mit weniger als 10% beim Trichloroindat **3a**. Die relativ hohe Ausbeute an **3b** scheint dieser Erklärung zu widersprechen. Hier ist aber für die Präparation (versuchsweise) eine gealterte, rote Toluollösung des Lithiumorganyls verwendet worden, die hauptsächlich das durch Luftoxidation gebildete Addukt Tsi-Li · OC(SiMe₃)₂ enthielt [6] und damit zur Bildung des komplexierten, orangeroten Tribromindats [Tsi-InBr₃][Li · OC(SiMe₃)₂] (**3b · B**) führte. Offensichtlich unterdrückt die Anlagerung des Bis(trimethylsilyl)ketons die sonst nicht zu vermeidenden Folgereaktionen.

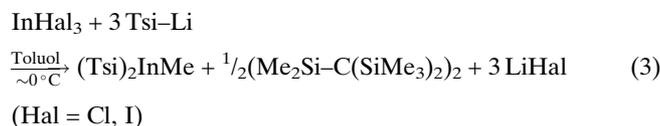
Auf die methylierende Wirkung von basefreiem Tsi-Li haben wir ebenfalls schon verwiesen [4]. Sie tritt vor allem bei Umsetzungen mit den schwereren Erdmetallhalogeniden in Erscheinung, ist stets mit der Bildung von spektroskopisch (NMR, Raman) sehr einfach nachweisbarem 1,3-Disilacyclobutan [7] verbunden, erfordert einen – zumindest lokalen – Überschuss an Tsi-Li und wird von Temperaturen um 5–10 °C begünstigt. Reaktionen im Molverhältnis 2:1

verlaufen aber wiederum nicht stöchiometrisch nach Gl. (2):



da entweder partiell die Weitermethylierung zum Trisylmetalldimethyl, Tsi-MMe₂, stattfindet oder das unsymmetrisch substituierte Primäprodukt Tsi-M(Me)Hal mit seiner Vorstufe (Tsi-MHal₂ oder [Tsi-MHal₃]Li) ein sich der weitergehenden Alkylierung entziehendes Assoziat bildet und deshalb unumgesetztes Tsi-Li im Gemisch verbleibt. In keinem Fall konnten aber einfache Organoerdmetallverbindungen der Form Me_{3-x}MHal_x (x = 0–2) nachgewiesen werden, so dass diese besondere Art der Metall-Methylierung offenbar mindestens eine metallständige Tsi-Funktion erfordert. Eine Vorhersage des tatsächlichen Reaktionsablaufes ist uns aber nicht möglich: so reagiert beispielsweise AlCl₃ bei Temperaturen um 0 °C nur mit maximal 1,5 Äquivalenten Tsi-Li. Die resultierende, im Vergleich zum Trichloroaluminat **1a** gut lösliche und in hohen Ausbeuten entstehende, farblose Verbindung der Bruttozusammensetzung [(Tsi)₂Al₂Cl₄Me]Li (**1d**) kristallisiert mit einem Äquivalent Toluol aus und erweist sich als chloroverbrücktes (1:1)-Assoziat aus Tsi-Al(Me)Cl und [Tsi-AlCl₃]Li · C₇H₈.

Aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von GaCl₃ mit überschüssigem Tsi-Li (1:1,2 bis 1:1,8) konnten wir neben wechselnden Anteilen an Tsi-GaMe₂ das „Sesquichlorid“ (Tsi-GaCl_{1,33}Me_{0,67})₃ isolieren, das einen gewellten Ga₃Cl₃-Gerüststrang enthält [4]. Wird entsprechend Galliumtriiodid mit Tsi-Li umgesetzt (1:1,4 bis 1:2), findet man (abgesehen von LiI) nur Mischungen, die neben Tsi-GaMe₂ [4] das Monoiodid Tsi-Ga(Me)I (**2d**) zu etwa 40% enthalten und sich durch mehrfache fraktionierende Umkristallisation aus Toluol, Benzol oder *n*-Pentan noch befriedigend trennen lassen. Auch Indiumtriiodid führt bei der Umsetzung mit maximal zwei Äquivalenten Tsi-Li zu einem Produktgemisch, das hauptsächlich Tsi-In(Me)I (**3d**), daneben aber noch das Disubstitutionsprodukt (Tsi)₂InMe (**3e**) enthält. Letzteres konnte Layh [8] in sehr geringen Mengen bei der Zersetzung von (Tsi-In^I)_n identifizieren; die Verbindung entsteht mit Ausbeuten von 60–70%, wenn InI₃ oder InCl₃ auf übliche Weise mit basefreiem Tsi-Li im Molverhältnis 1:3 umgesetzt wird (Gl. 3).



Die Abtrennung der Nebenprodukte bereitet hier kaum Probleme, **3e** fällt aber stets in sehr feinteiliger, mikrokristalliner Form an und zeichnet sich durch eine extreme Feuchtigkeitsempfindlichkeit aus: unter

Abspaltung von Trisylmethan, Tsi-H, führen Spuren von Wasser zum trimeren Hydroxid (Tsi-In(Me)-OH)₃. Im Gegensatz zu den gemischt-substituierten Indiumtrialkylen Me₂InEt bzw. Et₂InMe [9] zeigt **3e** keine Tendenz zur Dismutation unter Bildung der homoleptischen Organyle InMe₃ und In(Tsi)₃.

Bringt man entsprechend Gl. (3) Trihalogenide des Galliums zur Reaktion, ist neben LiHal und Disilacyclobutan lediglich Tsi-GaMe₂ nachweisbar [4].

Die sehr selten zu beobachtende, mehrfache Trisilylierung tritt auch bei der Umsetzung wasserfreien Eisentrichlorids mit drei Äquivalenten Tsi-Li ein. Für den vollständigen Umsatz erfordert die Reaktion aber Temperaturen von 55–60 °C, sie verläuft nicht unter Methylierung sondern unter Reduktion des Metalls und führt zu monomerem Fe(Tsi)₂ (**4**), zu Tsi-Cl sowie unter Beteiligung des Lösungsmittels Toluol zu 1,1,1-Tris(trimethylsilyl)-2-phenylethan, Tsi-CH₂-C₆H₅. Dieses Nebenprodukt konnten wir in hohen Anteilen auch in den Reaktionsmischungen der Umsetzungen von TaCl₅ bzw. TiCl₄ mit überschüssigem Tsi-Li finden, allerdings gelang es noch nicht, die schwarzgrüne (Ta) bzw. orangerote (Ti), sehr schwerlösliche und stets chlorhaltige Metallverbindung zu identifizieren.

Bis(trisyl)eisen(II) ist rotviolett (ähnlich KMnO₄), schmilzt unter Zersetzung bei 139–142 °C, ist in inerten organischen Solventien mäßig bis gut löslich und bemerkenswert beständig. Erst längeres Lagern an Luft führt unter rostbraun-Verfärbung zum Zerfließen der Kristalle; als Hydrolyseprodukt läßt sich NMR-spektroskopisch Tsi-H nachweisen, der unlösliche

Rückstand stellt im wesentlichen wasserhaltiges Eisen(III)hydroxid dar. Spontane Zersetzung tritt hingegen im Raman-Laserlicht (647,1 nm, < 10 mW Lichtleistung) ein, so dass keine Messung durchgeführt werden konnte.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der verschiedenen Kernresonanzmessungen zusammengestellt. Für die Si-Methylgruppen sind die Unterschiede der chemischen Verschiebungen δ¹H und δ¹³C nicht sehr signifikant, wengleich die Protonenresonanzen der halogenfreien Trisyl-Erdmetallverbindungen meist an der oberen, die zugehörigen ¹³C-Resonanzen an der unteren Grenze der engen Bereiche von 0,2–0,6 ppm (¹H) bzw. 5,2–5,9 ppm (¹³C) zu beobachten sind, die entsprechenden Kerne der Trihalogenometallate dagegen ‚vice versa‘ an der Tief- bzw. der Hochfeldgrenze in Resonanz treten. Mit 7,74 ppm ist lediglich das Signal der Methyl-C-Atome des Bis(trisyl)derivats **3e** deutlich außerhalb des genannten Bereichs anzutreffen.

Signifikantere Änderungen zeigen die ²⁹Si{¹H} NMR-Spektren: eine sukzessive Tieffeldverschiebung der fraglichen Resonanz ist sowohl innerhalb der homologen Reihen Tsi-MMe₂ – (Tsi-M(Me)Hal)_n – [Tsi-MHal₃]⁻, als auch beim Übergang vom Aluminium- über das entsprechende Gallium- zum Indiumderivat und schließlich (schwächer ausgeprägt) beim Austausch von Chlor- (bzw. Brom-) gegen Iodliganden zu beobachten. Das Signal bei höchstem Feld (-5,34 ppm [4]) gehört also dem gemischt substituierten Al-Organyl Tsi-AlMe₂, das Signal bei tiefstem Feld (-0,03 ppm) dem Iodindat **3c** an. Zwar ist keine

Tabelle 1 Werte der chemischen Verschiebungen δ¹H, ¹³C, ²⁹Si und ⁷Li und Kopplungskonstanten *J* für die Trisylderivate **1** bis **3** sowie einiger Vergleichsverbindungen^{a)}

Nr. und [Lit]	Verbindung	δ ¹ H		δ ¹³ C{ ¹ H}			δ ²⁹ Si{ ¹ H}	δ ⁷ Li
		SiMe ₃ (² J _{H,Si}) ^{b)}	MMe	SiC ₃ (¹ J _{C,Si})	CSi ₃ (¹ J _{C,Si})	MC	SiC ₃ (² J _{Si,Si})	
[8]	Tsi-Li, basefrei	0,17(5,9)	–	7,75(47,5)	3,66	–	-10,50	-6,98
1a [4]	[Tsi-AlCl ₃][Li · 1/2 C ₇ H ₈]	0,47(7,0)	–	5,53(49,7)	n. beob.	–	-2,98	-7,73
1d	{ [Tsi-AlCl ₃ ··· Li · (C ₇ H ₈) ··· ··· Cl(Me)Al-Tsi]	0,47(6,2)	–	5,38(50,8)	n. beob.	–	-2,92	-6,27
		0,52	0,52	5,70(51,4)	n. beob.	1,07	-3,49	–
[4]	Tsi-AlMe ₂	0,24(6,8)	-0,23	5,74(50,3)	n. beob.	-0,4	-5,34	–
2a	[Tsi-GaCl ₃ Li]	0,61	–	5,53(51,5)	10,68	–	-0,57	-4,16
2c	[Tsi-GaI ₃][Li · C ₇ H ₈]	0,53	–	5,34(51,7)	12,81	–	-0,38	-8,16
[4]	(Tsi-Ga(Me _{0,67} Cl _{1,33}) ₃	0,26(6,1)	0,30	5,47(51,2)	n. beob.	n. beob.	n. gem.	–
2d	(Tsi-Ga(Me)I) ₂	0,44(6,2)	0,27	5,48(52,0)	15,40	5,35	-1,28	–
[4, 26]	Tsi-GaMe ₂	0,20(6,2)	0,21	5,58(50,6)	15,24(32,6)	7,2	-4,50	–
[11]	[Tsi-InBr ₃][Li · 4 (THF)]	0,62(6,3)	–	5,71(51,2)	16,73(~25?)	–	-0,81	-2,94
3b	[Tsi-InBr ₃][Li · B] ^{c)}	0,49(6,2)	–	5,50(51,3)	18,70	–	-0,74	-0,95
3c	[Tsi-InI ₃](Li · C ₇ H ₈)	0,52(6,1)	–	5,53(51,4)	n. beob.	–	-0,03	-7,43
3d	(Tsi-In(Me)) _n	0,34(6,1)	1,05	5,56(51,0)	17,76	5,88	-1,63	–
[4]	Tsi-InMe ₂	0,19(6,0)	0,16	5,93(50,3)	16,70(34,4)	6,66	n. gem.	–
3e [8]	(Tsi) ₂ InMe	0,33(6,1)	0,56	7,74(50,6)	27,94(32,1)	19,32	-3,54	–
	(Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂) ₂	SiC ₃ : 0,27(6,25)	–	8,04(51,5)	6,04(31,8)	–	-1,85(3,5)	–
		SiC ₂ : 0,49(6,33)	–	9,19(48,3)	–	–	4,16(3,5)	–
	Tsi-CH ₂ -C ₆ H ₅ ^{d)}	0,23(6,2)	–	3,66(50,7)	11,01(37,6)	–	3,15	–
	CH ₂ : 3,19	–	36,27	–	–	–	–	

^{a)} Die angegebenen Werte sind Messungen an möglichst konzentrierten Lösungen in C₆D₆ bei ca. 25–30 °C entnommen.

^{b)} z. T. ¹H-gekoppelten ²⁹Si-Spektren entnommen.

^{c)} B = OC(SiMe₃)₂ mit δ¹H: 0,06 (Me, ²J_{H,Si} = 6,7 Hz); δ¹³C{¹H}: 344,26 (C=O, ¹J_{C,Si} = 38,7 Hz), -3,44 (SiC₃, ¹J_{C,Si} = 50,9 Hz); δ²⁹Si{¹H}: -6,27 ppm.

^{d)} Signale des Phenylrests, δ¹H: 7,05–7,27; δ¹³C{¹H}: 142,7 (ipso-C), 130,98 (m-C), 128,28 (o-C), 126,68 (p-C) ppm.

der genannten Reihen vollständig, dennoch erlaubt diese weitgehend systematische Abfolge die NMR-spektroskopische Identifizierung einzelner, bei den Umsetzungen gebildeter Nebenprodukte. Eine ähnliche Reihung deutet sich auch bei den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ Resonanzen des zentralen, quaternären Kohlenstoffatoms der Trisylreste an, doch ist dieses Signal stets sehr schwach ausgeprägt und daher messtechnisch nicht immer zu erfassen, so dass vergleichende Betrachtungen ausgeschlossen sind.

Wichtige Frequenzwerte der *Schwingungsspektren* sind Tabelle 2 zu entnehmen. Einmal mehr zeichnen sich die Spektren auch dieser Produkte durch die auffällige Lagekonstanz der dominierenden, meist intensiven Eigenschwingungen der Trisylfunktion zwischen 1500 und ca. 600 cm^{-1} aus. Selbst die unterschiedlich gebundenen Tsi-Reste des Komplexes **1d** geben sich – im Gegensatz zu den NMR-Messungen – nicht durch eine Aufspaltung der Tsi-Schwingungsbanden zu erkennen. Lediglich die als „ $\nu_s\text{MCSi}_3$ -Gegentakt“ bezeichnete, gekoppelte Vibration ν_2 des Fragments MCSi_3 [4, 10] zeigt einen nennenswerten, masseabhängigen Frequenzgang. Sie kann, zusammen mit weiteren Valenz- und Deformationsschwingungen der Molekülgerüste, der Unterscheidung und/oder für Hinweise auf die Struktur der Verbindungen dienen, obgleich die letztgenannten Moden teilweise von ebenfalls in diesem Bereich liegenden Deformationen des Tsi-Rests überlagert werden.

Beispielsweise signalisieren die beiden, aufgrund ihrer Stärke zweifelsfrei zu lokalisierenden MHal_3 -Valenzschwingungen bei den schwereren Halogenometallaten **2c**, **3b** und **3c** eine weitgehend ungestörte, trigonal-pyramidale MHal_3 -Gruppierung der Lokalsymmetrie C_{3v} . Eine Symmetrierniedrigung durch mehr oder weniger ausgeprägte Kontakte der Halogenatome zum Li-Kation oder Brücken zum Metallatom einer benachbarten Einheit macht sich nur bei der Aluminiumverbindung **1a** (aber auch **1d**) in einer deutlichen Aufspaltung der asymmetrischen AlCl_3 -Schwingung bemerkbar, bei den schweren Pendants hat dieser Effekt lediglich die Verbreiterung der entsprechenden Mode zur Folge.

Für die M_2Hal_2 -Vierringgerüste der teilmethylierten, assoziierten Trisyllderivate **2d** und **3d** sind theoretisch jeweils 6 Schwingungen zu erwarten. Die bereits erwähnten Überlagerungen durch Deformationsschwingungen des Trisylrests reduzieren die Zahl der tatsächlich beobachtbaren Schwingungen aber drastisch (s. Tab. 2), so dass die vermutete Zentrosymmetrie des Rings an Hand der dafür geforderten, strengen IR/Ramanalternanz der Gerüstschwingungen nicht überzeugend nachgewiesen werden kann. Diesbezüglich stellen die zwar ebenfalls sehr charakteristischen, im Raman meist auch intensiven $\text{M}-\text{CH}_3$ -Valenz- sowie die zugehörigen CH_3 -Deformationsschwingungen keine Entscheidungshilfe dar, da sie in der Regel keine erkennbaren Gleich- und Ge-

Tabelle 2 Wichtige IR- und Ramanfrequenzen der Trisyllderivate **1–3** sowie verwandter Verbindungen^{a)}

Verbindung, Nr.	$\nu\text{M}-\text{CH}_3$	$\nu_2^{\text{b)}$	$\nu_{\text{as}}, \nu_s\text{MHal}_3$	weitere Molekülschwingungen
[Tsi- AlCl_3 Li], 1a [4]	{ IR – RE –	– 647 ms ^{c)}	445 s; 407 w; 347 mw ^{d)} 443 mw,b; 410 ms; 351 ms ^{d)}	–
[(Tsi) $_2\text{Al}_2\text{Cl}_4\text{Me}$]Li, 1d	{ IR 650 m,sh RE 651 ms	(650) ^{e)} 646 s ^{c)}	446 s,b; 414 m; 364 w ^{d)} 450 vw; 413 w; 362 ms ^{d)}	385 ms: νAlCl ; 344 m: $\nu_{\text{as}}\text{Al}-\text{Cl}-\text{Al}$; 718 m,b: $\rho\text{CH}_3(\text{Al})$ 385 m: νAlCl ; 345 ms; 286 m,b: $\nu_{\text{as}}, \nu_s \text{Al}-\text{Cl}-\text{Al}$; 1195 w: $\delta_s\text{CH}_3(\text{Al})$
[Tsi- GaI_3]Li, 2c	{ IR – RE –	631 mw 636 ms	183 s,b; 174 sh 184 w,sh; 173 vs	–
(Tsi- $\text{Ga}(\text{Me})\text{I}$) $_2$, 2d	{ IR 552 mw RE 556 s	632 w 633 s	153 m,b; 131 mw(?); $\nu_{\text{as}}\text{Ga}_2\text{I}_2$ 168 m,b: $\nu_s\text{Ga}_2\text{I}_2$	753 mw,b: $\rho\text{CH}_3(\text{Ga})$ 1197 mw: $\delta_s\text{CH}_3(\text{Ga})$
[Tsi- InBr_3]Li · B, 3b · B	RE –	615 m,b	213 m,b; 195 vs	1569 w: $\nu\text{C}=\text{O}$; 686 m; 626 s: $\nu_{\text{as}}, \nu_s\text{SiC}_2$ (für B= $\text{OC}(\text{SiMe}_3)_2$)
[Tsi- InI_3]Li, 3c	{ IR – RE –	606 mw 608 m	145 s,b; 158 m,sh 149 sh; 158 vs	–
(Tsi- $\text{In}(\text{Me})\text{I}$) $_n$, 3d	{ IR 499 ms RE 497 s	604 ms 602 ms	n. gemessen 135 ms: $\nu_s\text{In}_2\text{I}_2$	1154 vw; 721 ms: $\delta_s, \rho\text{CH}_3(\text{In})$ 1155 ms: $\delta_s\text{CH}_3(\text{In})$
(Tsi) $_2\text{InMe}$, 3e	{ IR 469 ms RE 469 s	582 s 577 ms	– –	1155 mw; 722 m: $\delta_s, \rho\text{CH}_3(\text{In})$ 1156 m: $\delta_s\text{CH}_3(\text{In})$, 115 ms: $\delta\text{InC}_3(?)$
(Tsi- $\text{In}(\text{Me})\text{OH}$) $_3$, in 3e'	IR	504 m,b	603 ms	– 3633 mw: νOH ; 1148 mw: $\delta_s\text{CH}_3(\text{In})$; 473 m,sh; 462 s,b: $\nu_{\text{as}}\text{In}_3\text{O}_3$
(Tsi- $\text{In}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{OH}$) $_3$ [20]	{ IR 563 w,b ^{e)} RE 568 ms ^{e)}	599 ms 600 ms	– –	3629 w: νOH ; 1151 w: $\delta\text{CH}_2\text{In}$; 450 s,b: $\nu_{\text{as}}\text{In}_3\text{O}_3$ 3630 w: νOH ; 1150 ms: $\delta\text{CH}_2\text{In}$; 283 mw: $\nu_s\text{In}_3\text{O}_3$

^{a)} Alle Angaben der Feststoffspektren in cm^{-1} ; es bedeuten: vs = sehr stark, s = stark, ms = mittel bis stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, b = breit

^{b)} ν_2 ist die am deutlichsten variierende, gekoppelte Schwingung des Skeletts MCSi_3 (siehe dazu [4, 10]).

^{c)} gemeinsam mit $\nu_s\text{SiC}_3$.

^{d)} gemeinsam mit ν_1 (s. dazu [4, 10]).

^{e)} $\nu\text{In}-\alpha\text{C}$, Propylrest in der P_c -Form [20, 27].

gentaktaufspaltungen aufweisen, also für zentrische wie auch azentrische Spezies koinzidierend auftreten.

Im Gegensatz zu den NMR-Spektren, welche die Metallmethylsignale gelegentlich in sehr ungewöhnlichen Resonanzlagen zeigen (z. B. für **3e**), sind die M–C-Vibrationen nicht oder nur wenig außerhalb der Normalbereiche zu beobachten. Beispielsweise deutet in der Reihe Tsi–InMe₂ [4] – (Tsi–In(Me)I)_n (**3d**) – (Tsi)₂InMe (**3e**) (ν_{InC} bei: 493(ν_{as}), 482(ν_{s}) – 498–469 cm⁻¹) der relativ niedrige Frequenzwert von **3e** eine vergleichsweise aufgeweitete In–C-Bindung an, selbst wenn die Frequenzlage der fraglichen Mode auch durch die Kopplung mit einer der beiden In(αC)₂-Streckschwingungen zusätzlich geprägt sein kann.

Da Bis(trisyl)eisen(II) aufgrund seiner paramagnetischen Eigenschaften und seiner (Raman)Lichtempfindlichkeit keine auswertbaren „Standardspektren“ lieferte, ist die weitere Charakterisierung mit anderen Methoden angegangen worden.

Mit Hilfe der *Cyclovoltammetrie* läßt sich in Dichlormethan sowohl eine Reduktion als auch eine Oxidation beobachten. Bei der Reduktion handelt es sich um einen Einelektronenprozeß, was aus dem Vergleich mit dem Ferrocen-/Ferrociniumpaar als internem Redoxstandard aus praktisch identischen Peakpotentialabständen ΔE_{p} , Halbwertsbreiten $\Delta E_{\text{p,t}} - \Delta E_{\text{p,t/2}}$ und Peakstromfunktionen $i_{\text{p,f}}/v^{1/2}$ hervorgeht. Das Reduktionsprodukt von Fe(Tsi)₂ ist bei Raumtemperatur selbst auf der Zeitskala des CV-Experiments nur teilweise stabil, denn das Peakstromverhältnis weicht bei Vorschubgeschwindigkeiten v unterhalb von 0,5 V/s signifikant vom Idealwert 1,0 ab, der streng reversibles Verhalten anzeigt. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten oder bei –78 °C, selbst bei $v = 50$ mV/s, wird die Folgereaktion jedoch effektiv unterdrückt, so dass dann ideales Verhalten vorliegt. Das Halbstufenpotential dieser Reduktion beläuft sich, bezogen auf den genannten Standard, auf –1,83 V. Zusätzlich erfolgt bei einem Peakpotential von 1,05 V (–78 °C, $v = 0,1$ V/s) eine irreversible Mehrelektronenoxidation, die sich als stark verbreiterte Welle mit nur schlecht definiertem Peak darstellt. Im Vergleich zur Reduktion beträgt das Peakstromverhältnis 2,4, womit diese Kompositwelle einem sukzessiven Übergang von insgesamt drei Elektronen entsprechen dürfte. Als Folge der irreversiblen Oxidation werden elektroaktive Folgeprodukte gebildet, die ihrerseits unter den genannten Bedingungen bei 0,28 bzw. –0,12 V reduziert werden. Eine Wiederholung des Experiments mit einer Lösung in THF gelang wegen deutlicher Zersetzungserscheinungen nicht.

Abbildung 1 zeigt das Cyclovoltammogramm der Tieftemperaturmessung in CH₂Cl₂.

Das *UV/VIS-Elektronenspektrum* einer schwach orangeroten, $1,9 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung von Fe(Tsi)₂ in trockenem *n*-Pentan zeigt vier Absorptionsbanden

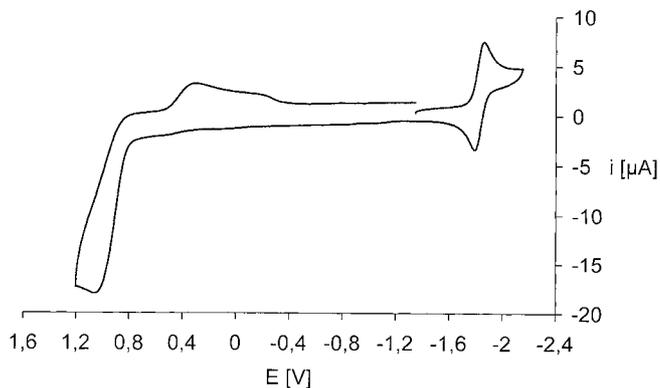


Abb. 1 Cyclovoltammogramm von Fe(Tsi)₂ (**4**) in CH₂Cl₂ bei –78 °C, $v = 0,1$ V/s, kalibriert gegen den internen Ferrocen/Ferrocinium-Standard

geringer Intensitäten bei $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 262(90)$, 318(55), 447(15) und 525(10) nm ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), wobei die drei langwelligen Banden (evtl. verbotenen) d–d-Übergängen des Eisens zugeordnet werden können, während die kürzestwellige Absorption möglicherweise auf Elektronenübergängen vom Tsi-Liganden in leere Orbitale am Zentralatom zurückzuführen ist. Ein entsprechend gedeuteter, allerdings weitaus stärker ausgeprägter Hyperkonjugationseffekt (um 270 nm) wird z. B. auch bei Bis(trimethylsilyl)methylverbindungen des Indiums diskutiert [11].

Als Entscheidungshilfe ist auch das *ESR-Spektrum* einer toluolischen Lösung vermessen worden. Bis –196 °C ist kein Signal zu beobachten, erst bei ca. 3–4 K konnte ein auswertbares Spektrum erhalten werden. Es zeigt ein relativ breites, anisotropes Signal ohne erkennbare Feinaufspaltungen ($g_1 = 2,351$ ($LW_1 = 2050$ G); $g_2 = 2,083$ (170 G), $g_3 = 2,079$ (505 G) und $g_{\text{mittel}} = 2,1743$) sowie ein sehr schwach ausgeprägtes Halbfeldsignal, was auf eine Konfiguration mit zwei ungepaarten Elektronen schließen läßt. Damit könnte die kurzwellige Absorption bei 318 nm dem Übergang von einem zweifach entarteten, doppelt besetzten HOMO- in das bei linearer Struktur leere dz^2 - (LUMO)-Orbital, die langwelligeren Banden bei 447 und 525 nm den HOMO → SOMO bzw. SOMO → LUMO-Übergängen zugeordnet werden. Das ESR-Spektrum einer Lösung in THF zeigt bei 3–4 K ein davon abweichendes Bild, in dem sich die schon erwähnte Zersetzung in einem für das freie Trisylradikal typischen Signal mit einem g-Faktor von 2,0024 zu erkennen gibt [12]. Die zusätzlich bei höheren g-Werten auftretenden Signale metallhaltiger Zersetzungsprodukte blieben unbeachtet.

Röntgenstrukturanalysen

Strukturbestimmungen von Trisylderivaten werden sehr häufig durch Fehlordnungen beeinträchtigt. Diese äußern sich in der Regel in einer mehr oder weniger ausgeprägten Rota-

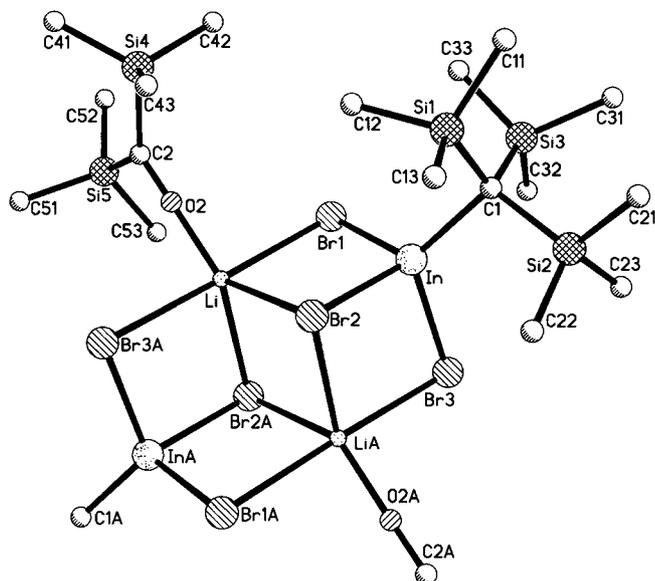


Abb. 2 Molekülstruktur von $[\text{Tsi-InBr}_3][\text{Li} \cdot \text{OC}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**3b·B**)

Wasserstoffatome und symmetrieäquivalente SiMe_3 -Gruppen an C1A bzw. C2A (Atome A in $-x, -y + 1, -z$) sind nicht eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in pm): In–Br1 254,59(12); In–Br2 259,65(11); In–Br3 254,94(10); In–C1 219,0(8); $\text{O} \cdots \text{C1-Si}$ 189,2(8); $\text{O} \cdots \text{Si-In}$ 188(3); C2–Si4 194,3(9); C2–Si5 191,8(10); O2–C2 123,8(10). Li \cdots Br1 279(2); Li \cdots Br 278(2); Li \cdots Br2A 274,5(14); Li \cdots Br3A 273(2); Li \cdots O2 184,3(14).

Winkel (in $^\circ$): Br1–In–Br2 95,97(4); Br1–In–Br3 101,59(4); Br2–In–Br3 94,47(4); C1–In–Br1 120,1(2); C1–In–Br2 118,3(2); C1–In–Br3 120,9(2); Si1–C1–Si2 114,0(4); Si1–C1–Si3 114,0(4); Si2–C1–Si3 110,5(3); O2–C2–Si4 116,1(7); O2–C2–Si5 116,3(7); Si4–C2–Si5 127,6(5); Br1 \cdots Li \cdots Br3A 177,7(6); Br1 \cdots Li \cdots Br2 86,6(4); Br2 \cdots Li \cdots Br2A 90,9(4); O2 \cdots Li \cdots Br1 87,8(7); O2 \cdots Li \cdots Br2 132,1(8); O2 \cdots Li \cdots Br3A 90,7(6); Li \cdots O2–C2 169,7(9).

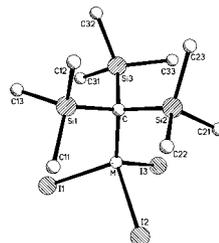
tion des Tsi-Liganden um die $\alpha\text{C-M}$ - sowie zusätzlich in einer Drehung der SiMe_3 -Gruppen um die C–Si-Bindungsachse und bedingt die Überlagerung oder Überlappung einzelner oder mehrerer C-Atome von SiMe_3 - bzw. MMe_n -Gruppen. Tritt zusätzlich noch eine (mehrfache) Fehlordnung des Molekülgerüsts auf, ist eine optimale Strukturrechnung kaum möglich.

Die Molekülstruktur des im Kristall dimeren, zentrosymmetrischen Tribromindats **3b·B** ist in Abbildung 2 dargestellt. Im Rahmen der beobachteten Fehler stimmen zwei der In–Br(n) Bindungslängen ($n = 1$ und 3) mit denen des isolierten Anions in $[\text{Tsi-InBr}_3][\text{Li} \cdot 4(\text{THF})]$ [13] mit durchschnittlich 255,1 pm sehr gut überein, das dreifach koordinierte Br2-Atom weist hingegen zum Indiumatom einen größeren Abstand (259,65(11) pm) auf, der seinerseits den kürzesten In–Br-Abständen in $\text{K}[\text{InBr}_3]$ [14] (mit formal zweiwertigem In) ähnlich ist. Umgekehrt erfährt die In–C-Bindung eine Verkürzung von 223,4(8) (freies Ion) auf 219,0(8) pm. Die In–Br \cdots Li-Kontakte bewirken zudem eine deutliche Vergrößerung der C–In–Br-Bindungswinkel von durchschnittlich 116° auf 120° bzw. eine Verkleinerung der Br–In–Br-Winkel von etwa 101° auf $97,5^\circ$.

Die zentrale Li_2Br_6 -Einheit des über die Li-Atome verknüpften Assoziats lässt sich in guter Näherung als leicht deformiertes Fragment der LiBr-Struktur beschreiben, da alle Li \cdots Br Abstände um 275 pm und sämtliche Br \cdots Li \cdots Br- sowie Li \cdots Br \cdots Li-Kontaktbindungswinkel um 90° bzw. 180° schwanken und somit den Gegebenheiten im reinen Alkalimetallhalogenid ähneln [15]. Die Lithiumatome sind insgesamt 5fach koordiniert, wobei die fünfte Koordinationstelle jeweils durch das Sauerstoffatom des vom Edukt stammenden Bis(trimethylsilyl)ketons besetzt ist. Bindungslängen und -winkel der Gruppierung $\text{Li} \leftarrow \text{O}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ entsprechen weitgehend denen des kürzlich untersuchten Addukts $(\text{Tsi-Li}) \cdot \text{O}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ [6]. Im Gegensatz dazu ist bei **3b·B** die Trisylgruppe am Indium rotationsfehlgeordnet (Populationsverhältnis 75:25), eine Fehlordnung des addierten Ketons ist hingegen nicht festzustellen.

Weitaus gravierendere Schwierigkeiten bereiteten die Fehlordnungen (aber auch die nur mäßige Kristallqualität) bei den Strukturbestimmungen der Triiodometallate **2c** und **3c**. Abgesehen von obligaten Verdrillungen der Trisylgruppen beeinträchtigte die z.T. mehrfache Fehlordnung der eingebauten Toluolmoleküle und diejenige der Lithiumkationen die Verfeinerungen so stark, dass diese bei R1-Werten um 10–12% konvergierten. Dennoch ließen sich den Rechnungen die wichtigsten, für Vergleiche nützlichen Parameter der homologen Metallatanionen mit noch befriedigenden Standardabweichungen entnehmen:

[Tsi-MI ₃] ⁻ mit M =	Ga (2c)		In (3c)	
	d in pm	M–C	199,8	218,7
	M–I1	264,0	278,4	
	M–I2	261,3	279,6	
	M–I3	264,3	278,1	
	$\text{O} \cdots \text{C-Si}$	191,7(± 2)	191,5($\pm 1,5$)	
Δ in Grad	I1–M–I2	97,2	100,5	
	I1–M–I3	97,6	97,0	
	I2–M–I3	96,4	94,5	
	$\text{O} \cdots \text{I-M-C}$	120,1($\pm 0,8$)	119,8($\pm 0,2$)	
	$\text{O} \cdots \text{Si-C-Si}$	110,7($\pm 1,1$)	112,2($\pm 0,5$)	



Die Galliumverbindung **2c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit den Zellkonstanten $a = 1142,8(3)$, $b = 1369,7(3)$ und $c = 1788,5(5)$ pm sowie $\beta = 99,24(2)^\circ$ und $Z = 4$; das homologe Indiumderivat **3c** in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit den Konstanten $a = 881,7(2)$, $b = 889,8(1)$ und $c = 1770,0(3)$ pm sowie $\alpha = 83,76(1)^\circ$, $\beta = 80,91(2)^\circ$ und $\gamma = 69,14(2)^\circ$, $Z = 2$. Die Iod- bzw. Siliciumatome sind staggered zueinander orientiert, allerdings ist die Verdrillung nicht optimal, die Punktsymmetrie der Anionen also auf C_3 erniedrigt. Mit knapp 200 bzw. 219 pm entsprechen die M– αC -Bindungslängen den Erwartungen; die M–I-Abstände sind gegenüber den terminalen M–I-Bindungen z.B. der dimeren Ausgangsiodide M_2I_6 [16] signifikant, aber auch gegenüber denen der tetraedrischen $[\text{MI}_4]^-$ -Anionen [15] noch um 5–8 pm aufgeweitet. Wie beim zuvor behandelten Tribromokomplex **3b** bestehen zweifellos auch hier (lockere) M–I \cdots Li \cdots I–M-Brückenkontakte der ihrerseits vermutlich ebenfalls Toluol-überkappten Lithiumkationen, was gemeinsam mit dem hohen Raumspruch der Trisylfunktion in al-

len Fällen sehr ähnliche Hal–M–Hal- bzw. C–M–Hal-Bindungswinkel von weniger als 100° bzw. ca. 120° bedingt. Vorläufige HF(SCF)-Rechnungen für das Anion $[(\text{H}_3\text{Si})_3\text{C-GaI}_3]^-$ (C_{3v} -staggered) [21] lieferten für die Abstände Ga–C (199 pm), Ga–I (269 pm) und C–Si (192,3 pm) Werte mit noch befriedigender Übereinstimmung, für die I–Ga–I- (ca. 107°) und C–Ga–I-Bindungswinkel (ca. 111°) aber signifikante Unterschiede.

$[(\text{Tsi})_2\text{Al}_2\text{Cl}_4\text{Me}]\text{Li}$ (**1d**) stellt das chloroverbrückte Assoziat aus Tsi-Al(Me)Cl und $[\text{Tsi-AlCl}_3]\text{Li}$ dar. Neben der mit 226,1(2) (Al1–Cl1) und 237,5(3) pm (Al2–Cl1) sehr unsymmetrischen Al–Cl–Al-Brücke trägt auch das Toluol-überkappede Lithiumkation durch seine Kontakte zu allen terminalen Chloratomen zur Stabilisierung des Assoziats bei – womit allerdings nicht zu erklären ist, weshalb auch bei Anwendung überschüssigen Trisyllithiums die weitere Methylierung ausbleibt.

Bindungsabstände und -winkel (s. Abb. 3 a) der Metallat-Molekülhälfte stimmen im Rahmen der beobachteten Fehler gut mit denen von $\{[\text{Tsi-AlCl}_3]\text{Li} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8\}_4$ [4] überein, unterscheiden sich aber deutlich von denen des addierten Neutrals: hervorzuheben ist hier z. B. die um ca. 5 auf 200,6(6) pm aufgeweitete Al–Tsi-Bindung (Al2–C2) sowie der ebenfalls um etwa denselben Betrag vergrößerte Abstand Al2–Cl21 (222,9(3) pm). Dieses terminale Chloratom bildet mit 237,8 pm den kürzesten Kontakt zum Li-Kation aus, während die übrigen $\text{Li} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte etwa 10 pm länger sind und im Mittel denen im reinen Trichlorometallat **1a** ähneln. Schließlich verdient die mit 188,5(7) pm ungewöhnlich kurze Al2–C3-Bindung Erwähnung, da sie weitaus kürzer ist, als in monomerem AlMe_3 oder die zu 195,7 pm berechnete Al–C-Einfachbindungslänge [17], somit aber die relativ hohe Frequenzlage der Al–CH₃-Valenzschwingung zwanglos erklärt.

Die eingangs erwähnte, bei Trisylderivaten häufig zu beobachtende „Rotationsfehlordnung“ der Tsi-Liganden ist bei dieser zweikernigen Al-Verbindung lediglich von marginaler Bedeutung, vielmehr betrifft die hier ermittelte Fehlordnung das Gerüst des Assoziats: bezieht man auch die $\text{Li} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte in die Betrachtungen ein, ist das in Abbildung 3 b veranschaulichte Sechsringskelett sesselförmig gewellt, wobei die Ringatome Al1, Cl1, Cl21 und Li mit weniger als 1,5 pm von einer durch diese Atome gelegten besten Ebene abweichen. In einer Art „Inversion“ (welche auch die Atome Si22 und Si23 betrifft) resultiert daraus das wannenförmig gewellte Sechsringsystem der fehlgeordneten Einheit. Die Besetzungsdichte von etwa 60:40 bedingt verschiedene Überlagerungen zugehöriger Atompositionen, was die optimale Strukturbestimmung erheblich erschwerte. Das an das Lithiumatom koordinierte Toluolmolekül ($\text{Li} \cdots \text{Z} = 218,2$ pm) ist ebenfalls fehlgeordnet; die Populationen sind hier aber von gleicher Größenord-

nung (~50:50). Eine Auswahl wichtiger Abstände und Valenzwinkel ist bei Abbildung 3 a gegeben.

Das Trisyl-iodogalliummethyl **2d** bildet iodoverbrückte Dimere aus, ein der Aluminiumverbindung **1d** entsprechendes Assoziat mit der Metallatvorstufe

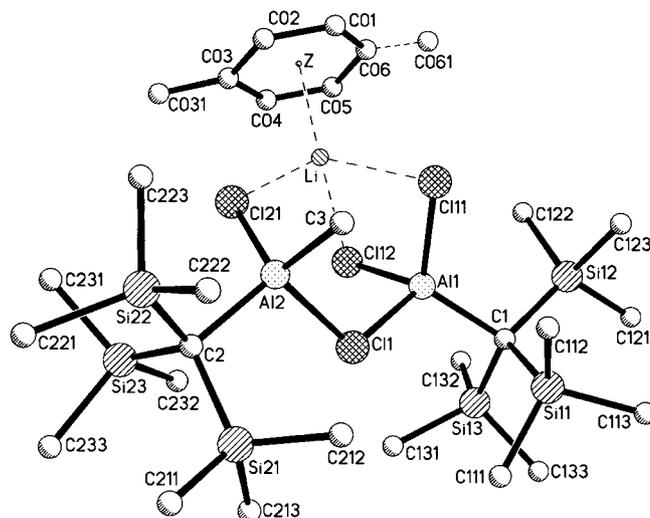


Abb. 3 a Molekülstruktur von $[(\text{Tsi})_2\text{Al}_2\text{Cl}_4\text{Me}][\text{Li} \cdot \text{C}_7\text{H}_8]$ (**1d**)

Wasserstoffatome nicht eingezeichnet

Ausgewählte Abstände (in pm): Al1–Cl1 226,1(2); Al1–Cl11 215,7(2); Al1–Cl12 217,2; Al1–C1 194,5(5); \emptyset C1–Si1n 190,4(6); \emptyset Si1n–C1nm 188,4(9); Al2–Cl1 237,5(3); Al2–Cl21 222,9(3); Al2–C2 200,6(6); Al2–C3 188,5(7); \emptyset C2–Si2n 189,7(6); $\text{Li} \cdots \text{Cl11}$ 248,5(11); $\text{Li} \cdots \text{Cl12}$ 248,1(11); $\text{Li} \cdots \text{Cl21}$ 237,8(12); $\text{Li} \cdots \text{Z}$ 218,2.

Winkel (in $^\circ$): Al1–Cl1–Al2 116,60(10); Cl1–Al1–Cl11 102,87(9); Cl1–Al1–Cl12 101,50(9); Cl11–Al1–Cl12 100,03(9); C1–Al1–Cl1 111,3(2); C1–Al1–Cl11 119,5(2); C1–Al1–Cl12 119,1(2); Cl1–Al2–Cl21 97,21(13); Cl1–Al2–C2 105,7(2); C2–Al2–C3 118,1(3); C2–Al2–Cl21 111,0(2); C3–Al2–Cl21 114,7(3); Cl11 \cdots Li \cdots Cl12 83,9(3); Cl11 \cdots Li \cdots Cl21 101,2(4); Cl12 \cdots Li \cdots Cl21 101,0(4).

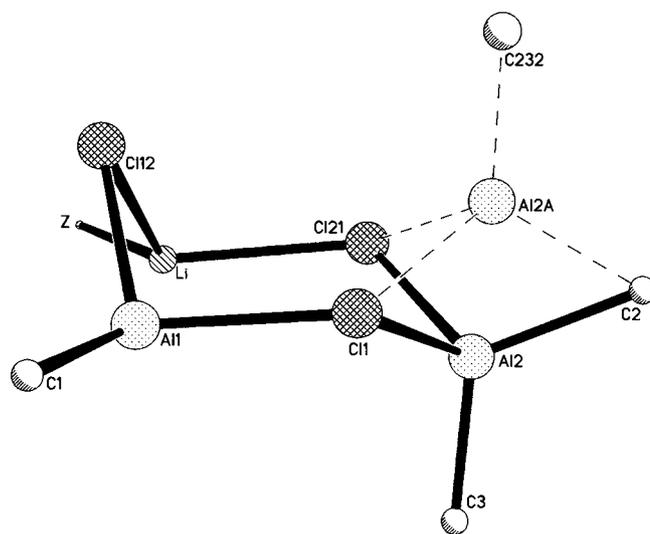


Abb. 3 b Fehlordnung des Molekülskeletts von **1d**

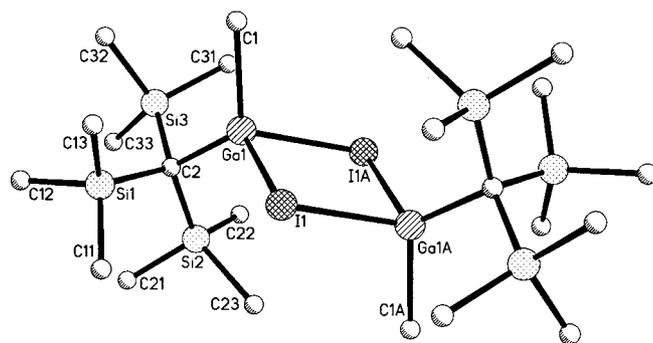
Winkel der Ebenen (in $^\circ$): Li–Cl12–Al1//Al1–Cl11–Cl21–Li 101,5; Cl1–Al2–Cl21//Al1–Cl11–Cl21–Li –42,1; Cl1–Al2 A–Cl21//Al1–Cl11–Cl2 A–Li 27,0.

Tabelle 3 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

Verbindung Nr.	1d · C ₇ H ₈	2d	3b · OC(SiMe ₃) ₂	3e'	4
Summenformel	C ₂₈ H ₆₅ Cl ₄ Si ₆ Al ₂ Li	C ₁₁ H ₃₀ ISi ₃ Ga	C ₁₇ H ₄₅ Br ₃ OSi ₅ InLi	C ₆₇ H ₂₄₃ O ₆ Si ₂₄ In ₇	C ₂₀ H ₅₄ Si ₆ Fe
Formelmass/g/mol	773,05	443,24	767,45	2863,69	519,01
Messgerät/-temperatur/K		Siemens P4 (Graphitmonochromator, MoK α -Strahlung: 71,073 pm)/173(2)			
Kristallabmessungen/mm	0,6 × 0,5 × 0,4	0,4 × 0,3 × 0,3	0,5 × 0,35 × 0,3	0,6 × 0,4 × 0,4	0,5 × 0,35 × 0,4
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c	orthorhomb., Pbca	monoklin, P2 ₁ /c	tetragonal, P4 ₂ 1c	monoklin, C2/c
Gitterkonstanten: a/pm/ α /°	2953,0(2)/90	1340,43(15)/90	1424,6(3)/90	2823,2(2)/90	1612,8(6)/90
b/pm/ β /°	2513,6(2)/110,553(6)	1164,63(14)/90	1265,4(3)/100,06(2)	2823,2(2)/90	892,5(4)/109,42(3)
c/pm/ γ /°	1298,87(10)/90	2432,1(3)/90	1862,7(3)/90	1830,5(3)/90	2271,3(10)/90
Volumen V/nm ³	9,0273(12)	3,7968(8)	3,3061(12)	14,590(2)	3,083(2)
Z/ $\rho_{\text{Röntg}}$ /Mg/m ³	8/1,136	8 (4 Dimere)/1,551	4 (2 Dimere)/1,542	4/1,302	4/1,118
Gemessener θ -Bereich	1,62 bis 28,00°	2,3 bis 25,0°	1,96 bis 28,52°	1,61 bis 25,03°	1,90 bis 29,03°
Indexgrenzen $x \leq h$; k ; $l \leq y$	0/38; 0/33; -17/16	-15/15; -4/13; -28/5	-1/19; -1/16; -25/24	0/33; 0/33; 0/21	-12/22; -11/12; -30/29
gemessene Reflexe	10937	4164	10147	13437	5029
unabhängige Reflexe	10738 ($R_{\text{int}} = 0,0624$)	3310 ($R_{\text{int}} = 0,0581$)	8375 ($R_{\text{int}} = 0,0738$)	6936 ($R_{\text{int}} = 0,1003$)	4077 ($R_{\text{int}} = 0,0748$)
Reflexe zur Verfeinerung	10730	3310	8364	6929	4076
F(000)	3304	1776	1528	5956	1136
Strukturverfeinerung		Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsummen an F ²			
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0,478	3,246	4,530	1,32	0,728
Absorptionskorrektur	keine	keine	psi-scans	keine	keine
variable Parameter/restraints	433/-	189/138	301/36	497/-	124/-
„Goodness-of-fit“ an F ²	1,001	1,038	1,069	1,048	1,005
$R_1 = \Sigma(F_o - F_c)/\Sigma F_o $ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0790	0,0603	0,0685	0,0741	0,0646
$wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)]\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,2174	0,1606	0,1757	0,2078	0,1627
größtes Max./Min. ($e \cdot \text{nm}^{-3}$)	682/-404	247/-259	1039/-883	2669/-974	606/-385
verwendete Programme		Direkte Methoden; SHELXS-86; SHELXL-93 und -97, SHELXTL			
CCDC-Nummern [28]	152526	152527	152528	152529	152530

ist nicht nachweisbar. Der Ga₂I₂-Gerüsting (s. Abb. 4) ist planar, die Ga–I-Brückenbindungen sind mit 277,7 ± 2 pm etwas verschieden und gegenüber denen in (tBu₂GaI)₂ (275,6 pm [18]), ({Me₅C₅}GaI₂)₂ (271,4 pm [19]) oder Ga₂I₆ (267,1 pm [16]) zum Teil deutlich aufgeweitet. Die Ringbindungswinkel des rautenförmig verzerrten Skeletts wurden zu 93,37(5)° (an I) und 86,63(5)° (an Ga) bestimmt, Methylgruppe und Trisylrest sind in trans-Stellung zum Vierring angeordnet. Während der Abstand des zentralen Kohlenstoffatoms C2 der Trisylfunktion zum Metallatom mit 201,2(8) pm von der erwarteten Größenordnung ist, spiegelt die sehr große Standardabweichung der Gallium-Methyl-Bindung (197(3) pm) die Problematik der Strukturverfeinerung wider. Die zweifache Fehlordnung (Population 50:50) betrifft nahezu alle Atome des dimeren Moleküls: die zweite Einheit läßt sich durch Spiegelung der ersten an der durch die nicht gesplitteten Atomlagen I1, C2, Si1 und C33 gelegten Ebene erzeugen. Die Ga₂I₂-Basisebene der fehlgeordneten Molekel schließt mit der ursprünglichen einen Winkel von 52,9° ein, Bindungslängen und -winkel der beiden Einheiten unterscheiden sich im Rahmen der beobachteten Fehler nicht; eine vergleichsweise hohe Restelektronendichte ist im Bereich der Methylgruppen C1 und C31 zu konstatieren.

Erste Versuche zur Kristallisation von 3e lieferten zwar klare, nadelförmige, für eine Strukturanalyse aber viel zu kleine und daher ungeeignete Einkristalle. Das nach weiteren Umkristallisationen aus Toluol wie auch anderen Lösemitteln schließlich erhaltene und auch verwertbare Kristallmaterial stellte sich jedoch als Co-Kristallat von (Tsi)₂InMe mit dessen im Kri-

**Abb. 4** Molekülstruktur von (Tsi–Ga(Me)I)₂ (2d)

Wasserstoffatome und fehlgeordnete Einheit nicht eingezeichnet
Ausgewählte Abstände (in pm): Ga1–I1 275,73(19); Ga1–I1 A 279,67(19); Ga1–C1 197(3); Ga1–C2 201,2(8); C2–Si1 189,3(9); C2–Si2 188,4(9); C2–Si3 191,0(7); Σ Sin–Cnm 187,3(6).
Winkel (in °): I1–Ga1–I1 A 86,63(5); Ga1–I1–Ga1 A 93,37(5); C1–Ga1–C2 123,9(8); C1–Ga1–I1 104,8(8); C1–Ga1–I1 A 103,5(8); C2–Ga1–I1 116,7(2); C2–Ga1–I1 A 114,4(3); Ga1–C2–Si1 104,6(4); Ga1–C2–Si2 103,5(3); Ga1–C2–Si3 114,2(4); Atome A in $-x, -y + 1, -z$.

stall angereicherten Hydrolyseprodukt (Tsi–In(Me)–OH)₃ heraus (3e').

Die Struktur dieses in der Einheitszelle achtfach vertretenen Sechsringmoleküls mit seinem sesselförmig gewellten In₃O₃-Gerüst stimmt mit der des ebenfalls durch unbeabsichtigte Hydrolyse entstandenen Homologen (Tsi–In(ⁿPr)OH)₃ [20] weitgehend überein. Für beide Spezies schwanken die kristallographisch nicht identischen In–O-Ringbindungslängen mit 216,5 ± 2,0 pm noch innerhalb der (beim Methyl-derivat erheblich größeren) Fehlergrenzen. Während die endocyclischen O–In–O-Winkel mit 92,5 ± 0,5° identisch sind, weichen die zugehörigen In–O–In-

Ringwinkel um ca. 3° voneinander ab (Me: $128,2 \pm 1^\circ$, ^nPr : $131,5 \pm 1^\circ$). Die Verkleinerung der Alkylgruppe bedingt zudem eine Verkürzung der In–C(Me)-Abstände auf $213,3 \pm 2$ pm (gegenüber $216,6 \pm 0,4$ pm für In–C(^nPr)), aber keine nennenswerte Änderung der In–C(Tsi)-Bindungslänge (220 ± 1 pm, gegenüber $221,6 \pm 0,4$ pm). Der beim Propylderivat im Mittel $127,7^\circ$ betragende C–In–C-Valenzwinkel ist bei der Methylverbindung auf $125,6 \pm 0,8^\circ$ verkleinert.

Abbildung 5 zeigt die Molekülstruktur des zweifach trisilylierten und in der Elementarzelle von **3e'** viermal vertretenen Indiumtriorganyls $(\text{Tsi})_2\text{InMe}$. Das In-

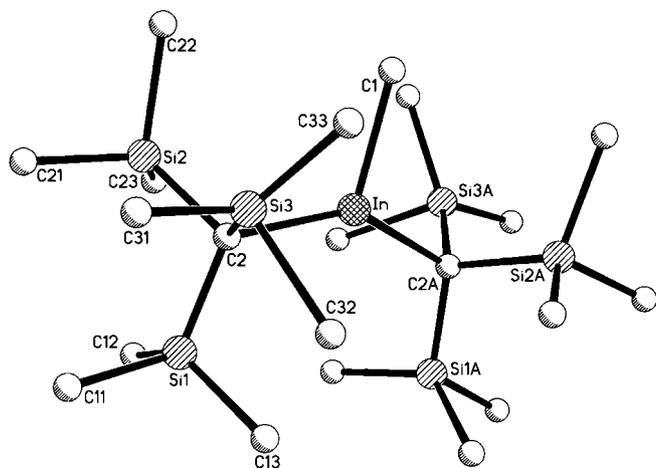


Abb. 5 Molekülstruktur von $(\text{Tsi})_2\text{InMe}$ (**3e**) in $\{(\text{Tsi})_8\text{In}_7(\text{Me})_7(\text{OH})_6\}$ (**3e'**)

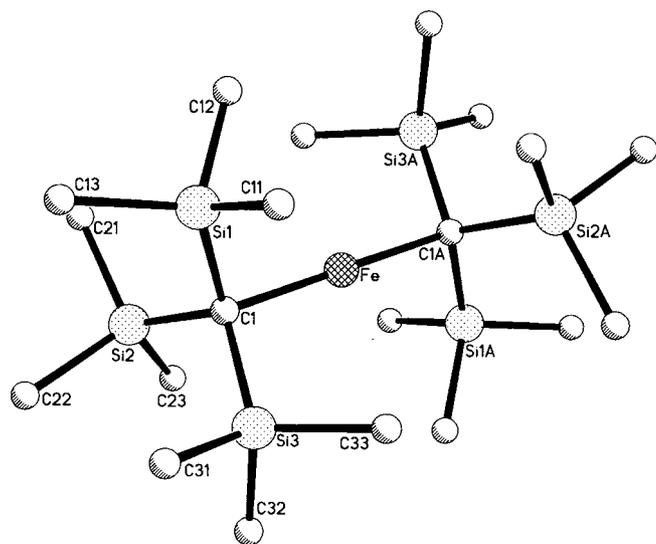


Abb. 6 Molekülstruktur von $\text{Fe}(\text{Tsi})_2$ (**4**)

Wasserstoffatome nicht eingezeichnet

Ausgewählte Abstände (in pm): Fe–C1 204,5(4); C1–Si1 186,9(4); C1–Si2 188,2(4); C1–Si3 188,3(4); \varnothing Si1–C1n 187,7(5); \varnothing Si2–C2n 187,3(5); \varnothing Si3–C3n 186,8(5).

Winkel (in $^\circ$): C1–Fe–C1A 180,0 $^\circ$; Fe–C1–Si1 104,4(2); Fe–C1–Si2 109,0(2); Fe–C1–Si3 107,5(2); \varnothing C1–Si1–C1n 113,0(7); \varnothing C–Si1–C 105,7(5); Atome A in $-x + 1/2, -y + 1/2, -z$.

dium- sowie das Methyl-C-Atom liegen auf speziellen, vierzähligen Lagen. Das $(\alpha\text{C})_2\text{InC}$ -Skelett ist planar, was auch die Summe der αC –In– αC - ($144,3(9)^\circ$) und αC –In–C-Bindungswinkel ($2 \times 107,9(5)$) mit 360° belegt. Die In–Tsi-Abstände von 224,0(17) pm sind gegenüber bisher bekannten Bindungen dieser Art zum Teil deutlich aufgeweitet, mit 221,0(14) pm ist dagegen die In–Me-Bindungslänge an der oberen Grenze des zwischen etwa 211–220 pm liegenden „Norm-Bereichs“ anzutreffen. Auch die Atome Si1 und Si1A liegen mit Abweichungen von weniger als ± 1 pm in der Basisebene, dagegen weichen die Atome C11 und C11A mit ± 18 pm von dieser Ebene deutlich ab, so dass sie nicht als Spiegelebene anzusehen ist und das Molekül nur der Punktgruppe C_2 angehört.

Für die Stammverbindung $\text{MeIn}(\text{C}(\text{SiH}_3)_3)_2$ sind mit Hilfe des Programms GAMESS [21] ab-initio SCF-Rechnungen (3-21G Basissatz) vorgenommen worden. Die Bindungsabstände In–C(Me) (220,8 pm) und In– $\alpha\text{C}(\text{Si})$ (223,8 pm) stimmen gut mit den gemessenen – wenn auch recht ungenauen – Werten überein, doch differiert der berechnete αC –In– αC -Bindungswinkel mit $128 \pm 1^\circ$ erwartungsgemäß signifikant.

Eine vergleichsweise einfache, vor allem aber fehlordnungsfreie Struktur hat das Bis(trisyl)eisen(II) (**4**), das mit $\text{Zn}(\text{Tsi})_2$ [22] isotyp ist und wie letzteres der zentrosymmetrischen Punktgruppe D_{3d} angehört. Mit 204,5(4) pm stimmt die Eisen-Alkyl-Bindungslänge mit der für (hypothetisches) ebenfalls lineares Eisen-dimethyl bzw. -di-*tert*-butyl in ab initio (SCF) Rechnungen [21] ermittelten Größe von 205,3 bzw. 207,9 pm gut überein und korreliert auch bestens mit den Fe– CH_3 -Abständen (~ 206 pm) diverser, zusätzlich von Carbonyl-, Cyclopentadienyl- und/oder sperrigen Phosphanliganden stabilisierten Methyleisen-derivaten [23]. Ein simples Eisen(II)dialkyl ist unseres Wissens unbekannt.

Weitere Molekülparameter, die aber keiner zusätzlichen Diskussion bedürfen, sind bei Abbildung 6 zusammengestellt.

Experimentelles

Wie bereits mehrfach detailliert beschrieben sind auch hier alle Arbeiten und Manipulationen in Schlenktechnik und Vakuumapparaturen unter Schutzgasatmosphäre (Argon) bzw. in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln vorgenommen, die Elementaranalysen und die verschiedenen spektroskopischen Untersuchungen mit Hilfe der z. B. in [4, 24] genannten Gerätschaften durchgeführt worden. Zusätzlich fand für die Cyclovoltammetrie ein EG & G Potentiostat/Galvanostat M273 (mit dem Programm EG & G M270) in einer Dreielektrodenanordnung (Arbeits- und Gegenelektrode aus Pt, Referenzelektrode Ag/AgCl) Verwendung. Die UV/VIS-Messungen erfolgten an einem Zweistrahl-Spektralphotometer OMEGA 10 (Bruins Instruments) an Lösungen in frisch destilliertem *n*-Pentan und 1 cm Quarzküvetten; schließlich stand für die ESR-Messungen im X-Band ein Bruker Spektrometer ESP 300E, Meßfrequenz 9,676 GHz,

zur Verfügung, das mit einem NMR-Gaussometer ER 035M (Bruker), einem Frequenzzähler 5350 B (Hewlett-Packard) und einem Continuous-Flow-Kryostaten ESR 900 für flüssiges Helium bei 3–4 K (Oxford Instruments) ausgestattet war. Die Computersimulation der Spektren erfolgte mit dem Programm WINEPR Symfonia von Bruker.

Für die Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle sind meist durch Kristallisation aus Toluol (20° → –20 °C) erhalten worden. Lediglich für **3e** waren mehrere Umkristallisationen aus Toluol (1×) → *n*-Pentan (3×) erforderlich, was durch unerkannt eingeschlepptes Wasser letztlich nur zum Co-Kristallisat **3e'** führte. Die Lagen der Wasserstoffatome sind bei allen Strukturbestimmungen unter Vorgabe idealer Geometrie und C–H-Bindungslängen von 96 pm (U_{iso} festgehalten beim 1,5fachen Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms, „riding-model“) ermittelt worden. Die Verfeinerungen erfolgten für alle Nichtwasserstoffatome in der Regel mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern, lediglich bei **2d** sind aufgrund der starken Fehlordnung die Atome C1 und C31 nur isotrop verfeinert worden. Die verwendeten Atomformfaktoren entstammen der Standardliteratur [25].

Synthesen

Das für die Synthesen erforderliche, basefreie Tsi–Li ist nach Schaller et al. [4] aus Tsi–Cl und Li-Metall (mit einem Natriumgehalt von ca. 1%) in Toluol dargestellt und nach Filtrieren der etwa 0,15 bis 0,30 molaren Reaktionslösungen (Gehaltsbestimmung durch Li-Analyse) ohne weitere Reinigung für die Umsetzungen verwendet worden.

[(Tsi)₂Al₂Cl₄Me]Li · C₇H₈ (1d): Zu einer auf etwa –5 °C gekühlten Suspension von 0,54 g (4,05 mmol) AlCl₃ in 10 ml Toluol werden unter Rühren innerhalb von 20 min 50 ml einer 0,16 molaren toluolischen Lösung von Tsi–Li zugetropft. Dabei löst sich das Trichlorid vollständig auf, die sich zwischenzeitlich orangerot verfärbende Mischung hellt sich beim Anwärmen auf Zimmertemperatur zunehmend auf und trübt sich durch ausgefallenes LiCl ein. Nach Filtrieren der gelben Lösung wird auf etwa die Hälfte eingeeengt und bei 0–4 °C ruhig gestellt. Es bilden sich zum Teil große, quaderförmige, farblose Kristalle, deren Menge durch weiteres Einengen der Mutterlauge deutlich gesteigert werden kann: die Gesamtausbeute (bezogen auf AlCl₃) beträgt 82%; Fp: ca. 320 °C unter deutlicher Zersetzung; das im Schmelzpunktrohr in sehr geringer Menge auftretende, farblose und kristalline Sublimat stellt nach Aussage des Ramanspektrums vermutlich „freies“ (Tsi–Al(Me)Cl)_n dar, die außerhalb der Heizzone kondensierenden Flüssigkeitströpfchen konnten zweifelsfrei als Toluol identifiziert werden.

Analysen für C₂₈H₆₅Cl₄Si₆Al₂Li (773,05 amu) gef. C: 43,48 (ber. 43,50); H: 8,47 (8,48); Cl: 18,38 (18,34); Al: 6,96 (6,98)%.

[Tsi–GaI₃]Li (2c): 2,55 g (5,66 mmol) GaI₃ werden in 50 ml Toluol aufgenommen und bei etwa 0 °C mit 33 ml einer 0,17 molaren (hellgelben) Lösung von Tsi–Li in Toluol vermischt. Nach 1 h wird auf Zimmertemperatur gebracht, weitere 8 h gerührt und von geringen Anteilen LiI abgetrennt. Die erste, bei 4–5 °C nach 24–30 h anfallende, farblose Kristallfraktion des Nebenprodukts (Me₂Si–C(SiMe₃)₂)₂ wird verworfen, die verbleibende, gelbe Lösung auf etwa 1/3 eingeeengt und auf 0 bis –5 °C abgekühlt. Die ebenfalls farblosen, quader- und plättchenförmigen Kristalle müssen nochmals umkristalli-

siert werden; in der Mutterlauge ist noch (Tsi–Ga(Me)I)₂ und in Spuren auch Tsi–GaMe₂ nachweisbar. Ausbeute (nach 2maligem Umkristallisieren) 58% (bezogen auf GaI₃); Fp: 207–210 °C unter Zersetzung.

Analysen für C₁₀H₂₇I₃Si₃GaLi (688,96 amu) gef. C: 17,63 (ber. 17,44); H: 4,01 (3,95); Ga: 10,01 (10,12); I: 54,22 (55,26)%.

(Tsi–Ga(Me)I)₂ (2d): Wie für **2c** beschrieben werden 3,15 g (7,0 mmol) GaI₃ in 25 ml Toluol bei 0 °C mit 46,5 ml einer 0,27 molaren Tsi–Li Lösung (Molverhältnis 1:1,8) umgesetzt. Nach langsamem Anwärmen (4–5 h) wird LiI abgetrennt und bei ca. –15 °C zunächst die Hauptmenge an Disilacyclobutan ausgefällt. Die auf 1/3 eingeengte Mutterlauge wird bei 4–5 °C ruhig gestellt. Die nach wie vor mit dem Nebenprodukt der Methylierung verunreinigten Kristalle sind nochmals aus Toluol umzukristallisieren; für die Strukturanalyse geeignete Kristalle sind bei Zimmertemperatur aus einer gesättigten Lösung im Laufe von 2 Wochen erhalten worden. Ausbeute (nach 2maligem Umkristallisieren) 38%; Fp: ca. 290 °C unter deutlicher Zersetzung.

Analysen für C₁₁H₃₀ISi₃Ga (443,24 amu) gef. C: 29,63 (ber. 29,81); H: 6,88 (6,82); Ga: 15,61 (15,73); I: 28,77 (28,63)%.

[Tsi–InBr₃][Li · OC(SiMe₃)₂] (3b · B): Die Suspension von 1,95 g (5,50 mmol) InBr₃ in 5 ml Toluol wird bei 0 °C langsam mit ca. 50 ml einer gealterten, roten und ursprünglich 0,21 molaren Tsi–Li-Lösung in Toluol (die hauptsächlich das Addukt Tsi–Li · OC(SiMe₃)₂) [6] enthielt) versetzt. Nach Anwärmen (RT) und weiterem Rühren (24–30 h) erhält man nach üblichem Einengen und Abkühlen auf 0–5 °C orangefarbene Kristalle mit einer Ausbeute von 74% (bezogen auf InBr₃). Fp: ab ca. 180 °C tritt Entfärbung unter Freisetzung des erdbeerfarbenen Ketons ein, der farblose Rückstand schmilzt unter weiterer, langsamer Zersetzung bei 258–260 °C.

Analysen für C₁₇H₄₅Br₃OSi₅InLi (767,45 amu) gef. In: 14,84 (ber. 14,96); Br: 30,98 (31,23); Li: 0,88 (0,90)%.

[Tsi–InI₃]Li (3c): 3,35 g (6,76 mmol) InI₃ in 10 ml Toluol suspendiert und bei 0 °C mit 25 ml einer 0,27 molaren Tsi–Li-Lösung versetzt. Nach Anwärmen, Filtrieren und Einengen wie **2c** aufarbeiten. Disilacyclobutan und vor allem **3d** sind erst nach 3maliger Umkristallisation befriedigend zu entfernen; das eingelagerte Toluol läßt sich auch bei mehrtägigem Evakuieren der schwach gelben Kristalle nicht quantitativ beseitigen. Ausbeute 35% bezogen auf InI₃; ab ca. 230 °C Zersetzung vor Erreichen des Fp.

Analysen für C₁₀H₂₇I₃Si₃InLi (734,06 amu) gef. C: 17,05 (ber. 16,36); H: 3,91 (3,71); I: 49,22 (51,86); In: 14,92 (15,64)%.

(Tsi–In(Me)I)₂, (3d): Entsprechend **2d** werden 1,25 g (2,52 mmol) InI₃ in 10 ml Toluol mit 19 ml der 0,27 molaren Tsi–Li-Lösung zur Reaktion gebracht. Aus der filtrierten, auf die Hälfte eingeeengten Reaktionslösung kristallisiert bei 4–5 °C die farblose Titelverbindung in sehr feinteiliger Form aus; Disilacyclobutan und **3e** verbleiben in der Mutterlauge. Zur Reinigung ist nochmals aus Toluol oder *n*-Pentan zu kristallisieren; eine Sublimation bei ca. 120 °C und 10^{–3} hPa ist zwar ausbeutemindernd, liefert aber ein elementaranalytisch einwandfreies Produkt. In Lösung tritt nach längerem Lagern von 1–2 Wochen allmählich Zersetzung unter Abscheidung eines grauschwarzen Belages von metallischem In-

dium(?) ein. Ausbeute (nach 3maligem Umkristallisieren) ca. 25%, Fp: 275–280 °C unter deutlicher Zersetzung.

Analysen für $C_{11}H_{30}ISi_3In$ (488,34 amu) gef. C: 27,25 (27,05); H: 6,25 (6,19); In: 23,77 (23,51); I: 25,38 (25,99)%.

(Tsi)₂InMe (3e): 2,22 g (4,48 mmol) InI_3 in 25 ml Toluol mit 50 ml der 0,27 molaren Tsi–Li-Lösung bei 0 °C 4 h gerührt. Anwärmen auf Zimmertemperatur (4 h), gesamte Reaktionsmischung bei 4–5 °C lagern. Uneinheitlichen, teilweise kristallinen Niederschlag aus LiI, Disilacyclobutan und Anteilen der Titelverbindung abtrennen, Filtrat auf die Hälfte einengen und bei –10 °C 1–2 Tage ruhig stellen. Die farblosen sehr kleinen, nadelförmigen Kristalle sind nochmals umzukristallisieren. Ausbeute (nach 2maligem Umkristallisieren) 62% bezogen auf InI_3 ; Fp: ab etwa 175 °C grau-Verfärbung, bei 195–198 °C graubraune Schmelze. Die Titelverbindung zersetzt sich im Verlauf von 1–2 Wochen auch bei Zimmertemperatur unter Schwarzfärbung und der Bildung eines Metallspiegels.

Analysen für $C_{21}H_{57}Si_6In$ (593,02 amu) gef. C: 42,96 (ber. 42,53); H: 9,89 (9,69); In: 19,18 (19,36)%.

Fe(Tsi)₂ (4): 0,89 g (5,49 mmol) frisch sublimiertes $FeCl_3$ in 25 ml Toluol mit 66 ml einer 0,23 molaren Tsi–Li-Lösung vereinen, 3 h unter Rühren bei 55–60 °C tempern und nach Abkühlen auf 4 °C über Nacht ruhig stellen. Die schwach rötliche Primärfraktion besteht hauptsächlich aus LiCl und Tsi– $CH_2C_6H_5$. Bei –10 bis –15 °C bilden sich aus der eingeengten Mutterlauge rotviolette Kristalle der Titelverbindung in einer Ausbeute von 68% (nach 2maligem Umkristallisieren); Tsi–Cl und Tsi–H verbleiben in Lösung. Fp: 139–142 °C.

Analysen für $C_{20}H_{54}Si_6Fe$ (519,01 amu) gef. C: 46,77 (ber. 46,28); H: 10,88 (10,49); Fe: 10,45 (10,76)%.

Wir danken Herrn Dr. R. Winter, Dr. A. Klein und M. Wanner für die CV-, UV/VIS- und ESR-Messungen sowie die große Hilfe bei deren Auswertung, dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] z. B.: C. Eaborn, K. Izod, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 89; P. D. Lickiss in A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Reeds (Eds.) *Organic Funktional Group Transformations*, Vol. 6, Pergamon, Oxford 1995; C. Eaborn, J. D. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 154, 125.
- [2] M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, 529; B.-T. Gröbel, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 852; Z. H. Aiube, C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 269, 217; A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, G. Becker, M. Layh, E. Kirschner, M. Schmidt, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 235.
- [3] W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 324.
- [4] F. Schaller, W. Schwarz, H.-D. Hausen, K. W. Klinkhammer, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1455.
- [5] St. Schwarz, F. Lissner, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1807.
- [6] T. Viehhaus, A. Walz, M. Niemeyer, W. Schwarz, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2040.
- [7] D. Seyferth, J. L. Lefferts, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 116, 257; N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2087 u. 3518 und die zit. Lit.
- [8] M. Layh, *Dissertation*, Univ. Stuttgart, 1991.
- [9] B. C. Hui, J. Lorberth, A. A. Melas, Eur. Pat. 181706 (1986); C. A. **1986**, 105, No. 79150; identisch mit US-Pat. 4720560 (1988); Z. S. Huang, C. Park, T. J. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 449, 77; R. Imdahl, J. Weidlein, unveröffentlichte Ergebnisse 1995.
- [10] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, J. Weidlein, S. Henkel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 469, 135; K. W. Klinkhammer, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1209.
- [11] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, 139.
- [12] A. R. Bassindale, A. J. Bowles, M. A. Cook, C. Eaborn, A. Hudson, R. A. Jackson, A. E. Jukes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 559.
- [13] A. Walz, K. W. Klinkhammer, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 4.
- [14] M. Scholten, R. Dronskowski, T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1741.
- [15] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford 1975.
- [16] R. Kniep, P. Blees, W. Poll, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 386.
- [17] A. Haaland in G. H. Robinson (Ed.), *Coordination Chemistry of Aluminium*, VCH-Publishers, Weinheim 1993.
- [18] G. G. Hoffmann, D. Hellert, M. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, 21.
- [19] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1998**, 17, 1305.
- [20] A. Walz, M. Niemeyer, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 547.
- [21] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347; M. M. Frand, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3645.
- [22] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Poll, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 175.
- [23] z. B.: H. Brunner, B. Hammer, I. Bernal, M. Draux, *Organometallics* **1983**, 2, 1595; W. K. Wong, K. W. Chiu, G. Wilkinson, A. J. Howes, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1985**, 4, 603; J. K. Stille, C. Smith, O. P. Anderson, M. M. Miller, *Organometallics* **1989**, 8, 1040; T.-F. Wang, J.-P. Juang, Y.-S. Wen, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 503, 117 und die jeweils genannte Lit.
- [24] R. Wochele, W. Schwarz, K. W. Klinkhammer, K. Locke, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1963.
- [25] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **1968**, A 24, 321; R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3175.
- [26] C. Schnitter, H. W. Roesky, T. Albers, H.-G. Schmidt, C. Röpken, E. Parisini, G. M. Sheldrick, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1783.
- [27] G. Schloz, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 747.
- [28] Die Einzelheiten der Strukturbestimmungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ in Großbritannien (Fax: (+44)1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) unter Angabe der CCDC-Nummern aus Tab. 3, des Zeitschriftenzitats und der Autoren angefordert werden.