

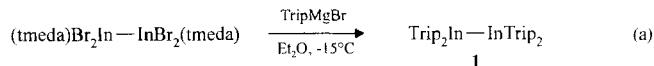
- [1] P. Perlmutter, *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1992.
- [2] B. E. Rossiter, N. M. Swingle, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771.
- [3] Neuere Übersicht: B. L. Feringa, A. H. M. de Vries, in *Advances in Catalytic Processes*, Vol. 1 (Hrsg.: M. D. Doyle), JAI Press, Connecticut, 1995, S. 151.
- [4] a) K. Soai, T. Hayasaka, S. Ugajin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 516; b) C. Bolm, M. Ewald, M. Felder, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1205; c) A. H. M. de Vries, J. F. G. A. Jansen, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4479.
- [5] a) Q.-L. Zhou, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4467; weitere Beispiele: b) G. M. Villacorta, C. P. Rao, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3175; c) M. van Klaveren, F. Lambert, D. J. F. M. Eijkelkamp, D. M. Grove, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6135; d) M. Spescha, G. Rihs, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1219.
- [6] a) G. H. Posner, *An Introduction to Synthesis using Organocopper Reagents*, Wiley, New York, 1980; b) M. Suzuki, T. Suzuki, T. Kawagishi, Y. Morita, R. Noyori, *Isr. J. Chem.* **1984**, *24*, 118; c) A. Alexakis, S. Mutti, J. F. Normant, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6332.
- [7] Über die durch einen CuI-Komplex mit einem chiralen bidentaten Phosphanliganden katalysierte enantioselektive 1,4-Addition von Grignard-Reagentien an cyclische Enone wurde berichtet: M. Kanai, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4275.
- [8] R. Hulst, N. K. de Vries, B. L. Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 699.
- [9] Über die enantioselektive CuI-katalysierte Addition von Et<sub>2</sub>Zn an **3a** wurde berichtet (32% ee); mit **5a** beträgt der Enantiomerenüberschuss 0%: A. Alexakis, J. Frutos, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2427.
- [10] Für eine Diskussion über ligandenbeschleunigte asymmetrische Katalyse siehe D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1059.
- [11] Die Kristalle **I** katalysieren die Addition von Et<sub>2</sub>Zn an **3a** (**4a**): 76% Ausbeute, 32% ee.
- [12] Kristallstrukturdaten von **I** [C<sub>66</sub>H<sub>54</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>CuI(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]: *T* = 130 K; Raumgruppe *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*, *a* = 15.525(2), *b* = 19.957(2), *c* = 24.535(3) Å, *V* = 7601.7(16) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und zu *R*(*F*) = 0.120, *R<sub>w</sub>*(*F*) = 0.131 verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-114“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemistry.cam.ac.uk).
- [13] N. Greene, T. P. Kee, *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 1651.
- [14] Alle neuen Liganden sind bemerkenswert lufsstabil und vollständig charakterisiert. Die entsprechenden 3,3'-substituierten 2,2'-Binaphthole wurden synthetisiert. Die entsprechenden 3,3'-substituierten 2,2'-Binaphthole wurden synthetisiert nach: P. J. Cox, W. Wang, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2253.
- [15] H. Sakata, Y. Aoki, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1161.
- [16] D. A. Evans, J. A. Murry, P. von Matt, R. D. Norcross, S. J. Miller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 798.
- [17] a) C. Ullenus, B. Christenson, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 57; b) N. Krause, R. Wagner, A. Gerold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 381.
- [18] Die Transmetallierung von Organozinkverbindungen zu den entsprechenden Organokupferreagentien hat sich gut bewährt: P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2117.
- [19] F. Langer, A. Devasagayaraj, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *Synlett.* **1994**, 410.
- [20] A. Alexakis, J. C. Frutos, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2431.

## In(InTrip<sub>2</sub>)<sub>3</sub>: ein neuartiger In<sub>4</sub>-Cluster mit kurzen In-In-Bindungen und trigonal-planarer Geometrie \*\*

Penelope J. Brothers\*, Klaus Hübner, Ute Hübner, Bruce C. Noll, Marilyn M. Olmstead und Philip P. Power\*

Während homonukleare Ketten ein wichtiges Merkmal der Strukturchemie der 14. Gruppe sind, waren sie bei Elementen der 13. Gruppe bis in die späten 80er Jahre nur für das leichteste Homologe, das Bor, bekannt. Seit 1989 fand eine schnelle Entwicklung auf dem Gebiet der Synthese und Strukturcharakterisierung von Organometallverbündungen mit Metall-Metall-Bindungen zwischen schwereren Elementen der Gruppe 13 statt. Inzwischen werden regelmäßig Derivate mit neuartigen Bindungsverhältnissen publiziert, von denen die einfachsten die Dimetallane R<sub>2</sub>M-MR<sub>2</sub> (M = Al, Ga, In, Tl; R = Alkyl, Aryl, Silyl)<sup>[1-6]</sup> und ihre reduzierten Analoga (R<sub>2</sub>M-MR<sub>2</sub>)<sup>-</sup> sind<sup>[7]</sup>. Clusterverbindungen (MR)<sub>n</sub> mit tetraedrischem [(AlCp\*)<sub>4</sub>], (MC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, M = Ga, In], oktaedrischem [(Al<sub>3</sub>Bu)<sub>6</sub><sup>-</sup>, (InCp\*)<sub>6</sub>] oder ikosaedrischem [(Al<sub>12</sub>Bu)<sub>12</sub><sup>2-</sup>]<sup>[1c, 8, 9]</sup> Gerüst sowie Derivate mit drei- [(Ga(2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>] und viergliedrigen Ringsystemen (Al<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>(NEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) sind ebenfalls synthetisiert worden<sup>[10, 11]</sup>. Zwei weitere Verbindungen, die Chlorgallane Ga<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> und Ga<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub>(OEt<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, sind aus einem Ga<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>-Käfig mit zwei Ga-Ga-Bindungen<sup>[12]</sup> bzw. einem Neopantan-analogen GaGa<sub>4</sub>-Gerüst aufgebaut<sup>[13]</sup>.

Die Tetraaryldialane und -digallane Trip<sub>2</sub>M-MTrip<sub>2</sub> (Trip = 2,4,6-iPr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) sind wertvolle Ausgangsverbindungen für Einelektronenreduktionen mit Lithium zu den Radikalionen [Trip<sub>2</sub>M $\cdot$ MTrip<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, in denen die zentrale Metall-Metall-Bindung die formale Bindungsordnung von 1.5 aufweist<sup>[17]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese und das Reduktionsverhalten der analogen Indiumverbindung Trip<sub>2</sub>In-InTrip<sub>2</sub> **1**. Die Reaktion von In<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(tmida)<sub>2</sub><sup>[14]</sup> (tmida = Tetramethylethylendiamin) mit TripMgBr bei tiefer Temperatur liefert **1** in Form großer, hellorangefarbener Kristalle [Gl. (a)]. **1** ist sowohl ther-



isch labil als auch lichtempfindlich und zersetzt sich in Lösung oberhalb  $-10^\circ\text{C}$  unter Abscheidung elementaren Indiums. In Abbildung 1 ist die röntgenographisch bestimmte Struktur der *D*<sub>2</sub>-symmetrischen Verbindung **1** gezeigt<sup>[14]</sup>. Der In-In-Abstand von 2.775(2) Å ähnelt denen dreifach koordinierter Diindane (Tabelle 1). Der Diederwinkel zwischen den beiden C-In-C-Ebenen beträgt 48°, und die Arylringe sind hierzu um jeweils 63° verdreht.

[\*] Dr. P. J. Brothers, Dr. K. Hübner, Dr. U. Hübner  
Department of Chemistry, The University of Auckland  
Private Bag 92019, Auckland (Neuseeland)  
Telefax: Int. + 64/9/373 7422  
E-mail: p.brothers@auckland.ac.nz

Prof. P. P. Power, Dr. B. C. Noll, Dr. M. M. Olmstead  
Department of Chemistry, University of California  
Davis, CA 95616 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation unterstützt. P. J. B. dankt der University of Auckland für ein Freisemester und K. H. der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium.

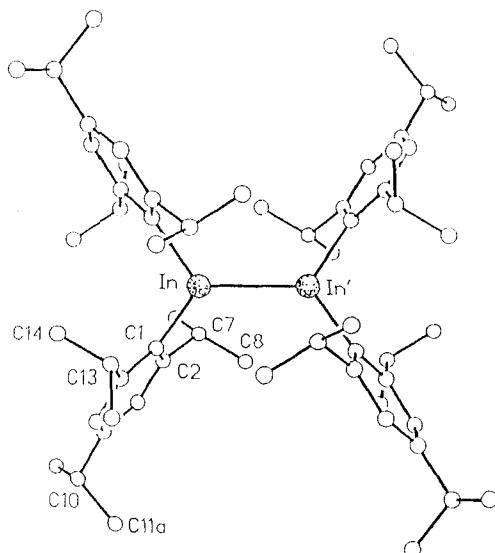


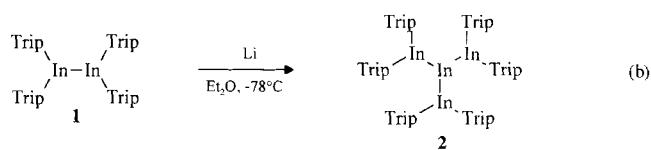
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: In-In' 2.775(2), In-C1 2.184(7); In-In'-C1 121.6(2), C1-In-In' 116.8(4).

Tabelle 1. Indium-Indium-Bindungslängen  $d(\text{In-In})$  [ $\text{\AA}$ ] und Oxidationsstufen einiger indiumorganischer Verbindungen.

Verbindung	Lit.	Ox.-Stufe	$d(\text{In-In})$
$\text{In}(\text{InTrip}_2)_3$	diese Arbeit	1.5 [a]	2.696(2)
$\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3\}_3\text{C}_6\text{H}_2\}_2\text{InIn}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CF}_3\text{)}_3\}_2$	[2]	2	2.744(2)
$(\text{tBuN})_2(\text{MeSi}(\text{tBu})\text{N})_2\text{InIn}(\text{N}(\text{tBu})\text{SiMe}_2)_2(\text{N}(\text{tBu})_2)_2$	[3]	2	2.768(1)
$\text{Trip}_2\text{InInTrip}_2$	diese Arbeit	2	2.775(2)
$\{\text{Me}(\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{InIn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$	[4]	2	2.828(1)
$(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{InIn}(\text{Si}(\text{tBu})_3)_2$	[5]	2	2.9217(11)
$[\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ [b]	[8]	1	3.002 [a], 3.09 [a]
$(\text{PhCH}_2\text{C})_5\text{InIn}(\text{CCH}_2\text{Ph})_5$	[19]	1	3.631 [a]
$(\text{InCp}^*)_6$	[9]	1	3.952 [a]
In-In (im Metall)	[18]	0	3.252, 3.377

[a] Durchschnittswert. [b] Zwei unabhängige Bestimmungen.

Verbindung **1** wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit in Diethylether suspendiertem Lithiumpulver reduziert, wobei sich die Farbe der Lösung von leuchtend orange nach tief rotbraun ändert [Gl. (b)].



Durch Kristallisieren bei  $-20^\circ\text{C}$  erhält man die neuartige Verbindung **2** in geringer Ausbeute. Wie die Röntgenstrukturanalyse von **2** zeigt<sup>[115]</sup>, liegt ein „Triindylindan“ der Formel  $\text{In}(\text{InTrip}_2)_3$  vor<sup>[116]</sup>, in dem ein zentrales Indiumatom und drei  $\text{InTrip}_2$ -Substituenten ein trigonal-planares  $\text{In}_4$ -Gerüst mit In-In-Winkeln von  $120.0(1)^\circ$  und In-In-Abständen von  $2.696(2)$   $\text{\AA}$  bilden (Abb. 2). Das Molekül besetzt eine dreizählige Lage des Kristallgitters ( $C_3$ -Symmetrie), so daß lediglich eine symmetrieeinabhängige  $\text{InTrip}_2$ -Gruppe vorliegt. Die C-In-C-Ebene schließt mit dem planaren  $\text{In}_4$ -Gerüst einen Winkel von  $32^\circ$  und mit den beiden Arylringen einen von jeweils ca.  $77^\circ$  ein.

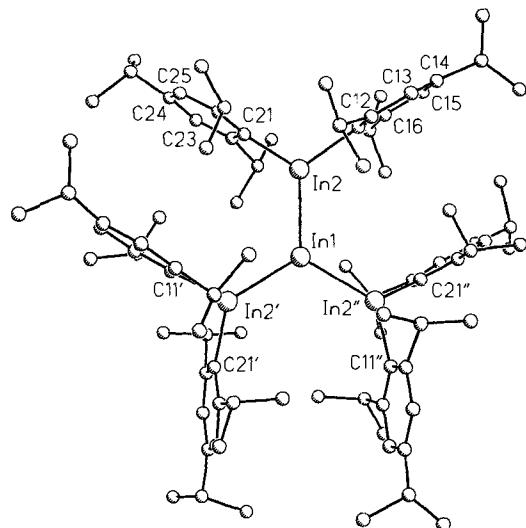


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: In1-In2 2.696(2), In2-C11 2.25(2), In2-C21 2.19(2); In2-In1-In2' 120.0(1), In1-In2-C11 121.7(5), In1-In2-C21 123.0(6), C11-In2-C21 115.3(8).

Bemerkenswerterweise führt die Reduktion von **1** zu **2**, die analoge Reaktion der Tetraaryldimetallane der leichteren Homologen Aluminium und Gallium jedoch ohne Zerstörung des Molekülgerüstes zu den Radikal-anionen  $[\text{Trip}_2\text{M}\cdots\text{MTrip}_2]^-$  ( $\text{M} = \text{Al, Ga}$ )<sup>[17]</sup>. Die Verbindung **2**, in der die durchschnittliche Oxidationsstufe von Indium + 1.5 beträgt, wird aus **1** (Oxidationsstufe der Indiumzentren + 2) formal durch Reduktion gebildet, jedoch kann die Stöchiometrie wegen der geringen Ausbeute und der Anwesenheit eines großen Überschusses an Reduktionsmittel nicht eindeutig angegeben werden. Es besteht auch die Möglichkeit, daß sich andere reduzierte Indiumverbindungen bilden, und ebenso könnten die wegen der mangelnden Stabilität von **1** vorliegenden kleinen Mengen Indium den Reaktionsverlauf beeinflussen.

Mit der trigonalen  $\text{InIn}_3$ -Anordnung in **2** wird eine für die schwereren Elemente der 13. Gruppe bislang unbekannte Geometrie verwirklicht. Kettenförmige, Alkan-ähnliche Verbindungen mit einem  $\sigma$ -gebundenen Metall-Metall-Gerüst sind für das Nachbarelement Zinn bekannt; es existieren sowohl Ketten, die bis zu sechs Zinnatome enthalten können, und Ringe der Zusammensetzung  $\text{Sn}_n\text{R}_{2n}$  mit  $n = 3-9$  als auch verzweigte Polystannane wie das Neopantan-Analogon  $\text{Sn}(\text{SnMe}_3)_4$  oder Moleküle mit Propellan- ( $\text{Sn}_8\text{Ar}_6$ ) und Cubangerüst ( $\text{Sn}_8\text{Ar}_8$ )<sup>[17]</sup>. Im Gegensatz dazu existieren bei durch Metall-Metall- $\sigma$ -Bindungen aufgebauten, dreifach koordinierten Verbindungen der 13. Gruppe lediglich die Dimetallane  $\text{R}_2\text{M}-\text{MR}_2$  wie **1**. In zwei weiteren Verbindungen – dem einen  $\text{Al}_4$ -Ring enthaltenden  $\text{Al}_4\text{Br}_4(\text{NET}_3)_4$ <sup>[10]</sup> sowie dem Neopantan-Analogon  $\text{Ga}_5\text{Cl}_7(\text{OEt}_2)_5$ <sup>[13]</sup> – erreichen die Metallatome durch Stabilisierung mit  $\text{NET}_3$  bzw.  $\text{Et}_2\text{O}$  als Donoren die Koordinationszahl 4. Aluminium-, Gallium- und Indiumverbindungen, die einen  $\text{M}_4$ -Cluster enthalten, kam bislang – im Gegensatz zur Struktur und Stöchiometrie  $\text{M}_4\text{R}_6$  von **2** – eine tetraedrische Anordnung der Stöchiometrie  $\text{M}_4\text{R}_4$  zu.

Die Koordinationszahl 3 am zentralen Metallatom von **1**, die auch in den Al- und Ga-Analoga auftritt, kann auf den sterischen Anspruch der Triisopropylphenylsubstituenten zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu ist das zentrale, koordinativ ungesättigte Indiumatom in **2** nicht an sperrige Reste gebunden und auch nicht zusätzlich durch die im Kristall vorhandenen Ethermoleküle komplexiert.

Die In-In-Bindungslänge in **2** ist mit 2.696(2) Å die für Molekülverbindungen von Indium bislang kürzeste und deutlich kürzer als die zu 3.252 und 3.377 Å bestimmten Abstände in metallischem Indium<sup>[18]</sup> (Tabelle 1). Das Diindan **1** sowie dessen Analoga weisen In-In-Bindungslängen zwischen 2.744(2) und 2.922(1) Å auf<sup>[2-5]</sup>, während in dimeren, tetraedrischen oder oktaedrischen Clustern (InR)<sub>n</sub> Abstände von mehr als 3.0 Å auftreten<sup>[8, 9, 19]</sup>. Nur im ternären Oxid In<sub>11</sub>Mo<sub>40</sub>O<sub>62</sub><sup>[20]</sup>, welches lineare In<sub>5</sub><sup>7+</sup>- und In<sub>6</sub><sup>8+</sup>-Ionen mit In-In-Abständen von 2.624 bis 2.689 Å enthält, wird die kurze In-In-Bindungslänge von **2** unterschritten; hierbei handelt es sich jedoch nicht um eine Molekülverbindung. Die Valenzelektronen von **2** werden vollständig zum Aufbau des zentralen InIn<sub>3</sub>-σ-Bindungsgerüsts benötigt, so daß die Bindungsverkürzung nicht direkt auf einen einfachen π-Bindungsanteil, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach auf das Fehlen sterisch anspruchsvoller organischer Reste am zentralen Indiumatom zurückzuführen ist. Berechnungen zur Klärung der Bindungsverhältnisse von **2** werden derzeit unternommen.

## Experimentelles

1: Unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß wird In<sub>11</sub>Br<sub>4</sub>(tmeda)<sub>2</sub> (4.56 g; 5.83 mmol) in Diethylether (30 mL) suspendiert und bei -78 °C über eine Kanüle tropfenweise mit TripMgBr (125 mL einer 0.16 M Lösung in Diethylether, 20 mmol) versetzt; dann wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt und dann auf -15 °C erwärmt (Eis/Kochsalz), wobei die Farbe der Lösung nach orange wechselt. Man röhrt mehrere Stunden bei -15 °C und dekantiert die Lösung bei dieser Temperatur vom beigebarbaren Rückstand ab. Diethylether wird durch Vakuumdestillation entfernt und der verbleibende Rückstand bei -10 °C dreimal mit Hexan (30 mL) extrahiert. Nach Einengen des Volumens auf 50 mL erhält man bei -20 °C **1** in Form großer, orangefarbener Kristalle (2.06 g, 34%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, -10 °C): δ = 7.06 (s, 2H, ArH); 2.80 (sept, 1H, p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.67 (sept, 2H, o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.28 (d, 6H, p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.25 (d, 12H, o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz. <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, -10 °C): δ = 24.48 (o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 25.01 (o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 34.93 (p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 41.16 (p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 121.01 (o-C(Ar)); 148.87 (ipso-C(Ar)); 154.30 (m-C(Ar)); 160.85 (p-C(Ar)).

2: 2.09 g (2.00 mmol) **1** werden in Diethylether (30 mL) bei -15 °C gelöst, auf -78 °C kaltes Lithiumpulver (0.06 g, 8 mmol) filtriert, und die Suspension bei dieser Temperatur 3 h gerührt. Nach 10 min schlägt die Farbe der Lösung von leuchtend orange nach tief rotbraun um. Man filtriert, reduziert das Volumen der Lösung im Vakuum auf 15 mL und erhält **2** durch Kühlen auf -20 °C mit ca. 5% Ausbeute in Form von tief rotbraunen Kristallen.

Eingegangen am 31. Mai 1996 [Z9100]

**Stichworte:** Cluster · Indiumverbindungen · Strukturaufklärung

- [9] O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4666.
- [10] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1754.
- [11] X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578.
- [12] G. Linti, W. Köstler, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 550.
- [13] D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1059.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **1**: C<sub>62</sub>H<sub>92</sub>In<sub>2</sub>: *M<sub>r</sub>* = 1067.05, orthorhombisch, Raumgruppe *Ccca*, *T* = 130 K, *a* = 13.523(3), *b* = 24.257(7), *c* = 19.264(5) Å, *V* = 6319(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *ρ<sub>her</sub>* = 1.122 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 2248, *μ*(Mo<sub>Kα</sub>) = 0.762 mm<sup>-1</sup>. Geeignete Einkristalle (0.16 × 0.24 × 0.32 mm<sup>3</sup>) wurden durch Umkristallisieren aus Hexan erhalten. Siemens-R3m/V-Diffraktometer mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (*λ* = 0.71069 Å); *ω*-Scan. 3987 Reflexe mit 0 ≤ 2θ ≤ 55°, davon 3637 unabhängig. Mit 2198 beobachteten Reflexen (*F<sub>o</sub>* > 4σ (*F<sub>o</sub>*)) wurden 143 Parameter verfeinert. *R* = 0.066, *R<sub>w</sub>* = 0.079, *GooF* = 0.88. Minimale und maximale Restelektronendichte: -0.99 und 1.52 e Å<sup>-3</sup>. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst und nach *F* verfeinert (SHELXTL Plus). Eine Isopropylgruppe ist fehlgeordnet und wurde mit zwei Sätzen von Methyl-Kohlenstoffatomen mit einem relativen Besetzungsgrad von 3 zu 2 und gleicher relativer Geometrie jedoch freien Auslenkungsparametern verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome, mit Ausnahme der fehlgeordneten Methylgruppen, wurden anisotrop verfeinert; Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen oder nach einem Reitermodell isotrop verfeinert. Absorptionskorrektur mit der Prozedur XABS (0.83 < *T* < 0.90).
- [15] Kristallstrukturanalyse von **2**·3Et<sub>2</sub>O: C<sub>102</sub>H<sub>168</sub>In<sub>4</sub>O<sub>3</sub>: *M<sub>r</sub>* = 1901.73, hexagonal, Raumgruppe *R3*, *T* = 130 K, *a* = 17.804(1), *c* = 28.806(4) Å, *V* = 7907.7(13) Å<sup>3</sup>, *Z* = 3, *ρ<sub>her</sub>* = 1.198 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 3000, *μ*(Cu<sub>Kα</sub>) = 7.215 mm<sup>-1</sup>. Geeignete Einkristalle (0.6 × 0.3 × 0.2 mm<sup>3</sup>) wurden durch Umkristallisieren aus Diethylether erhalten. Siemens-Vierkreisdiffraktometer-P4 mit Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung (*λ* = 1.54178 Å); 20-*ω*-Scan. 2499 Reflexe mit 3.3 ≤ *θ* ≤ 49.9°, davon 2019 unabhängig. Mit 1994 beobachteten Reflexen und 3 Restraints wurden 286 Parameter verfeinert, *wR*<sub>2</sub> = 0.158, *R*<sub>1</sub> = 0.064 (für 1225 Reflexe mit *F<sub>o</sub>* > 4σ (*F<sub>o</sub>*)), *GooF* = 1.04. Minimale und maximale Restelektronendichte: -0.27 und 0.43 e Å<sup>-3</sup>. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst (SHELXTL Plus) und nach *F*<sup>2</sup> verfeinert (SHELXL93). Alle Nichtwasserstoffatome, mit Ausnahme der Atome des Solvensmoleküls, wurden anisotrop verfeinert; Wasserstoffatome wurden in berechneten Lagen oder nach einem Reitermodell (CH<sub>3</sub>) isotrop verfeinert. Absorptionskorrektur mit der Prozedur Difabs (0.747 < *T* < 1.000). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-88“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemistry.cam.ac.uk).
- [16] Drei fehlgeordnete Diethylethermoleküle je In(InTrip)<sub>2</sub>, **2** befinden sich in Hohlräumen der Struktur. Die Möglichkeit, daß ein fehlgeordnetes Lithiumkation mit den Diethylethermolekülen verknüpft ist, steht im Gegensatz zur Farbe von **2**, die typisch für neutrale Organoindium-Verbindungen ist und der von **1** sehr ähnelt. In der Kristallstruktur konnte kein Lithiumkation lokalisiert werden.
- [17] L. R. Sita, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 189.
- [18] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, New York, 1974, S. 244.
- [19] H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 243.
- [20] H. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3428.

- [1] Übersichtsartikel: a) M. J. Taylor, P. J. Brothers in *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium* (Hrsg.: A. J. Downs), Blackie-Chapman-Hall, London, 1993, Kap. 3; b) P. J. Brothers, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 1; c) W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386; d) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *ibid.* **1996**, *108*, 141 bzw. **1996**, *35*, 129.
- [2] R. D. Schlüter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2070.
- [3] M. Veith, F. Goffing, S. Becker, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 105.
- [4] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 139.
- [5] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 65.
- [6] S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 681.
- [7] a) X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhland-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717; b) R. J. Wehmschulte, K. Ruhland-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2983.
- [8] a) W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C1; b) R. D. Schlüter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1993**, *30*, 25.