

- Ed. Engl.* **1996**, 35, 1326–1329. k) Ein Beispiel für den Aufbau eines supramolekularen Käfigs nach dem „Induced-fit“-Mechanismus: M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1649–1650.
- [4] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725–2828.
- [5] a) P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2001–2004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1869–1871; b) P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 709–728; c) P. T. Glink, C. Schiavo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 1483–1490; d) P. R. Ashton, P. T. Glink, M.-V. Martinez-Diaz, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2058–2061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1930–1933. e) Siehe auch R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1996**, 74(28), 26–30.
- [6] E. Weber, M. Hecker, E. Koepp, W. Orlia, M. Czugler, I. Csöreg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1251–1257.
- [7] Kristallstrukturanalyse von $(\text{BPP34C10})_3 \cdot (\text{I-H}_3)_2[\text{PF}_6]_6$: hexagonale, Raumgruppe $P6_3/mcm$, $a = b = 19.212(1)$, $c = 33.876(7)$ Å, $V = 10829$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.164$ g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 12.5$ cm⁻¹, $T = 293$ K. Mit einem Siemens-P4/RA-Diffraktometer ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scans) wurden 2643 unabhängige Reflexe gemessen, davon 1150 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Ein erstes Modell der Überstruktur wurde mit Direkten Methoden erhalten; die Nichtwasserstoffatome wurden gegen F^2 anisotrop verfeinert ($R_1 = 0.1891$, $wR_2 = 0.4692$). Die sechs PF_6^- -Ionen sind fehlgeordnet und über 24 teilweise besetzte Positionen verteilt. Die *p*-Phenylringe können zwei Neigungsorientierungen einnehmen, von denen jede zu 50% besetzt ist. Der hohe Endwert von R_1 ist vor allem auf diese beiden Faktoren zurückzuführen. Angesichts der Raumgruppe, für die die Überstruktur gelöst und verfeinert wurde, müßte das $[3+2]$ -Übermolekül D_{3h} -Symmetrie haben, und die *p*-Phenylringe müßten zwei überlagerte Verdrehungsorientierungen einnehmen (siehe unten). Diese Fehlordnung kann leicht dadurch erklärt werden, daß etwa gleich viele rechts- und linkschändige „Propeller“-Spezies des Triaktions im Kristall vorliegen. Zu den Anforderungen der D_{3h} -Symmetrie gehört auch, daß die Paare benachbarter Triaktionen in jedem Übermolekül gegeneinander gekippt sind, wodurch es zu ungünstigen $[\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{H} \cdots \text{C}]$ -Wechselwirkungen zwischen benachbarten *p*-Phenylringen käme. Die tatsächliche Symmetrie des Übermoleküls ist so mit der Symmetrieanforderung der Raumgruppe unvereinbar. Die Symmetrierniedrigung zu Raumgruppen, die die horizontale und vertikale Spiegelebenen der D_{3h} -Symmetrie nicht aufweisen, führt zu sehr instabilen, nicht konvergierenden Verfeinerungen mit erheblich höheren R_1 -Werten. Alle Berechnungen wurden mit dem SHELXTL-Programm (Version 5.03) durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-140“ 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. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [8] Unsere Versuche, ein selbstorganisiertes $[3+2]$ -Teilchen in Lösung oder in der Gasphase zu charakterisieren, waren bisher leider erfolglos. (Ähnliche Schwierigkeiten hatten wir bei der Charakterisierung des Vierkomponenten-Übermoleküls aus α, α' -Bis(benzylammonium)-*p*-xylobis(hexafluorophosphat) und BPP34C10 [5a, b]). Das ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) einer 3:2-Mischung aus BPP34C10 und $\text{I-H}_3 \cdot 3 \text{PF}_6$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (80/20) bei 20 °C zeigt mehrere breite Signale, die darauf hindeuten, daß sich in Lösung Aggregate bilden; es konnten keine Signale des supramolekularen Käfigs identifiziert werden. Für die Charakterisierung des Aggregats in der Gasphase setzten wir die Flüssigkeits-Sekundärionen-Massenspektrometrie (LSI-MS) ein (VG-Zab-spec-Massenspektrometer, Cäsiumionenquelle, *m*-Nitrobenzylalkohol-Matrix); es wurden keine Signale für das $[3+2]$ -Übermolekül beobachtet. Allerdings konnten Signale mit m/z 2595, 2449 und 2303 nachgewiesen werden, die $[\text{BPP34C10} \cdot (\text{I-H}_3)_2]_2(\text{PF}_6)_6$ -Teilchen nach Verlust von einem, zwei bzw. drei PF_6^- -Gegenionen entsprechen.
- [9] Ähnliche Argumente haben Lehn und Mitarbeiter angeführt, um die Selbstorganisationsprozesse – unter Beteiligung von Metall-Ligand-Wechselwirkungen – bei der Selbstorganisation von helicalen Strukturen zu erklären: R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, 90, 5394–5398. Die Autoren merken in dieser grundlegenden Veröffentlichung an: „These considerations ... also apply to systems where binding involves interactions other than metal coordination such as hydrogen bonding or donor-acceptor forces.“
- [10] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304–1319.
- [11] In Frage käme beispielsweise 1,4,7,10,13,26,29,32,35,38-Decaoxa[13.0.13.0]-paracyclophan, ein Kronenether, in dem die Hydrochinonringe des BPP34C10 durch 4,4'-Dioxybiphenyleinheiten ersetzt sind. Siehe hierzu: P. R. Ashton, D. Joachimi, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Tschierske, A. J. P. White, D. J. Williams, K. Zab, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1563–1566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1503–1506.

$\text{In}_4\text{S}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$, eine indiumorganische Verbindung mit einem zu Pentahydro-closo-pentaborat(2–) isovalenzelektronischen In_4S -Gerüst**

Werner Uhl*, Rene Graupner, Wolfgang Hiller und Markus Neumayer

In jüngster Zeit gelang die Synthese neuartiger elementorganischer Clusterverbindungen mit den schwereren Elementen der dritten Hauptgruppe Aluminium, Gallium und Indium.^[1–8] Dazu zählen die durch Kristallstrukturbestimmungen gesicherten Derivate $[\text{Al}(\text{C}_5\text{Me}_5)]_4$,^[1] $\text{K}_2[\text{Al}_{12}\text{Bu}_{12}]$,^[2] $[\text{Ga-C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ^[3] und $[\text{In-C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ^[4, 5] sowie einige weitere Verbindungen, deren Existenz durch eingehende Charakterisierung, theoretische Untersuchungen und Folgereaktionen bewiesen wurde: $[\text{Al-Si}(\text{CMe}_3)_3]_4$,^[6] $[\text{Al-CH}_2\text{CMe}_3]_4$ ^[7] und $[\text{Ga-CH}_2\text{-CMe}_3]_4$.^[8] Sterisch hoch abgeschirmte Cyclopentadienide der einwertigen Elemente Indium und Thallium weisen zwar mitunter eine paarweise oder clusterartige Anordnung der Metallatome auf, sehr große inneratomare Abstände belegen aber eine nur schwache Element-Element-Wechselwirkung,^[9] deren Bedeutung kontrovers diskutiert wurde.^[10] Über Aluminium(i)- und Gallium(i)-Verbindungen erschien kürzlich eine Übersicht von Schnöckel et al.^[11] Die angeführten Cluster wurden bereits zur Synthese zahlreicher Folgeprodukte mit zuvor unbekannten Strukturelementen eingesetzt.^[8, 11–13] Unser Interesse gilt gegenwärtig dem chemischen Verhalten der tetraedrischen Clusterverbindung **1**,^[4, 12, 13] die in hohen Ausbeuten aus InBr und



$\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 2\text{THF}$ zugänglich ist.^[4, 5] Durch Reaktion von **1** mit den Chalkogenen Schwefel bis Tellur gelingt die Darstellung von $\text{In}_4\text{X}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ -Derivaten, die ein In_4X_4 -Heterocuban-Gerüst aufweisen.^[4, 13] Aufgrund der unter milden Bedingungen rasch verlaufenden Aufnahme von vier Schwefelatomen je Indiumcluster versuchten wir, durch Umsetzung von **1** mit Schwefel im Unterschuß zu bisher unbekannten Verbindungen der Zusammensetzung $\text{In}_4\text{S}_{4-x}\text{R}_x$ ($x = 1–3$) zu gelangen, in denen Indium abweichend von den Heterocubanen unverändert in einer ungewöhnlichen mittleren Oxidationsstufe vorliegt.

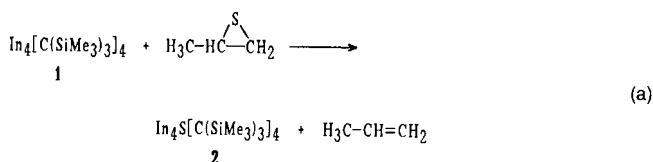
Elementarer Schwefel ist für die Synthese derartiger Verbindungen aber ungeeignet, da Mischungen von $\text{In}_4\text{S}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ mit der Ausgangsverbindung **1** entstehen. Als sehr mildes Reagens zur Übertragung von Schwefelatomen setzten wir schließlich Propylensulfid ein, das jedoch eine aufwendige Optimierung der Reaktionsführung erforderte. So scheidet sich aus der Reaktionslösung immer ein farbloser Feststoff ab, der sich wegen der geringen Menge nicht charakterisieren ließ; daneben entsteht von Beginn an unter vollständiger Sulfurierung von **1** das entsprechende In_4S_4 -Derivat. Nach einer gut reproduzierbaren Arbeitsvorschrift wird eine Lösung von **1** in Hexan zunächst mit Propylensulfid in geringem Überschuß versetzt und 90 Minuten bei 60 °C gerührt. Ein zur Reaktionskontrolle aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum zeigt eine Mischung von **1** ($\delta = 0.447$), $\text{In}_4\text{S}_4\text{R}_4$ ($\delta = 0.443$) und eines neuen Produkts **2**

[*] Prof. Dr. W. Uhl, R. Graupner
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, D-26111 Oldenburg
Telefax: Int. +441/7983329

Prof. Dr. W. Hiller, M. Neumayer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

($\delta = 0.455$) an. Man gibt anschließend bis zum vollständigen Verbrauch von **1** portionsweise Propylensulfid zu und erwärmt jeweils 90 Minuten auf 60 °C; die Farbe ändert sich dabei von Violett nach Rot. Die Zugabe von Propylensulfid in kleinen Mengen hat sich gegenüber der Zugabe des Reagens in großem Überschuß zu Beginn der Umsetzung deutlich bewährt. **2** und $\text{In}_4\text{S}_4\text{R}_4$ liegen ungefähr im Verhältnis 0.6 zu 0.4 vor, daraus läßt sich **2** durch Umkristallisieren aus Pentan als schwerer lösliche Komponente leicht abtrennen. Der Reaktionsverlauf ist in Gleichung (a) zusammengefaßt.



Die tiefrote Verbindung **2** wird in einer Ausbeute von 44% bezogen auf **1** isoliert. Laut Elementaranalyse beträgt das S:In-Verhältnis 1:4, und nach der kryoskopischen Molmassenbestimmung in Benzol liegt **2** undissoziiert vor. Die aus Diisopropylether erhaltenen Einkristalle haben die gleiche Zellmetrik und Raumgruppe^[14] wie das Edukt **1**, eine der In_4 -Tetraederflächen ist jedoch durch ein Schwefelatom unter Bildung einer trigonalen In_4S -Bipyramide verbrückt (Abb. 1).

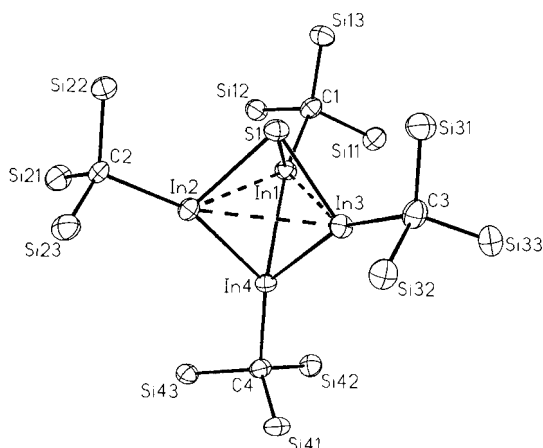


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall; Methylgruppen der besseren Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet; die längeren In-In-Abstände in der Äquatorebene sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: In 1-S1 257.6(2), In 2-S1 260.7(2), In 3-S1 258.9(2), In 1-In 4 283.0(1), In 2-In 4 283.3(1), In 3-In 4 285.0(1), In 1-In 2 338.4(1), In 1-In 3 336.2(1), In 2-In 3 341.42(9), In 1-C1 221.1(8), In 2-C2 223.9(7), In 3-C3 223.0(8), In 4-C4 225.7(7), In 1-S1-In 2 81.51(6), In 1-S1-In 3 81.21(6), In 2-S1-In 3 82.15(6), In 1-In 4-In 2 73.37(3), In 1-In 4-In 3 72.57(3), In 2-In 4-In 3 73.85(3), S1-In 1-In 4 87.90(6), S1-In 2-In 4 87.23(5), S1-In 3-In 4 87.22(5).

Durch die Aufnahme des 4e-Donoratoms wird das Molekülzentrum mit einer Elektronenzahl von $2n + 2$ isovalenzelektronisch zu den unbekannten Verbindungen Penta-hydro-*closo*-pentaborat(2-) $[\text{B}_5\text{H}_5]^{2-}$ und Thia-*closo*-pentaboran(4) $\text{B}_4\text{H}_4\text{S}^{[15]}$ sowie dem isolierten und eingehend charakterisierten 1,5-Dicarba-*closo*-pentaboran(5) $\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_5$.^[15] Für die drei Borverbindungen wurden sehr gut übereinstimmende Strukturparameter berechnet oder beobachtet, die für die Bindungen zu den axialen Atomen annähernd Einfachbindungslängen, für die B-B-Abstände in den Äquatorebenen aber deutlich größere Werte ergaben ($[\text{B}_5\text{H}_5]^{2-}$: $\text{B}_{\text{aq}}-\text{B}_{\text{ax}}$ 168.1, $\text{B}_{\text{aq}}-\text{B}_{\text{aq}}$ 187.4 pm; $\text{B}_4\text{H}_4\text{S}$:

$\text{B}_{\text{aq}}-\text{B}_{\text{ax}}$ 165.1, $\text{B}_{\text{aq}}-\text{B}_{\text{aq}}$ 192.3 pm; 1,5- $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$: B-C 155.6, B-B 185.3 pm).^[15] Für **2** erhielten wir analoge Ergebnisse: Die In-In-Abstände zum axialen In-Atom In4 liegen mit im Mittel 283.8 pm im Bereich von In-In-Einfachbindungen von Organoelementverbindungen^[6, 16] und sind um 16 pm kürzer als im Tetraindan(4) **1**.^[14] Die äquatorialen In-In-Abstände dagegen sind mit 338.7 pm deutlich länger, sie liegen zwischen denjenigen von **1** (300.2 pm) und von In^{I} -Cyclopentadieniden (> 360 pm)^[9] mit nur schwachen In-In-Wechselwirkungen. Damit läßt sich **2** als das erste Organoindium-Analogon der *closo*-Borat-Ionen beschreiben, auch wenn man eine klassische Bindungsbeschreibung mit lokalisierten Bindungen und einem hyperkonjugativen Elektronentransfer aus den α -C-Si-Bindungen zu den ungesättigten In-Atomen nicht ausschließen sollte. Eine Annäherung an das klassische, lokalisierte Bindungsmodell mit einer deutlichen Erhöhung des B-B-Abstandes auf 197 pm^[17] erhält man für das 1,5-Dicarba-pentaboran(5) bei Substitution der Boratome mit Aminogruppen, deren freies Elektronenpaar die Beteiligung der Boratome an Mehrzentrenbindungen durch eine π -Wechselwirkung einschränkt.

Die In-S-Bindungslängen in **2** sind mit 259.1 pm leicht gegenüber denen des In_4S_4 -Heterocubans (254.9 pm^[13]), das sich am ehesten zum Vergleich eignet, verlängert, was sich möglicherweise auf die niedrige Oxidationsstufe der Indiumatome zurückführen läßt; sie liegen in dem für dreifach koordinierte Schwefelatome erwarteten Bereich.^[18] Die äquatorialen In-C-Bindungen weisen mit im Mittel 222.7 pm kleinere Werte als die axiale In-C-Bindung auf (225.7 pm). Innerhalb des In_4S -Gerüsts sind die Winkel am axialen In 4 spitzer (73.26°) als an S 1 (81.62°); in der In_3 -Ebene treten Winkel zwischen 59.3 und 60.8° auf.

Aus der Molekülstruktur von **2** im festen Zustand resultieren chemisch nicht äquivalente äquatoriale und axiale $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen. Bei Raumtemperatur tritt aber in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren jeweils nur ein scharfes Singulett auf, das sich beim Abkühlen einer Lösung in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ auf -70°C nicht verändert. Die Verbindung zersetzt sich langsam in polaren Lösungsmitteln, so daß sich lösungsmittelabhängige Spektren nur schwer aufnehmen ließen. Lediglich in $[\text{D}_{10}]\text{Diethylether}$ gelang noch ein temperaturabhängiges ^1H -NMR-Experiment ohne merkliche Zersetzung der Probe, wobei bei -10°C eine Aufspaltung in zwei sehr eng benachbarte Signale bei $\delta = 0.34$ und 0.33 mit einem Integrationsverhältnis von 3:1 eintrat. Die Beobachtungen lassen sich am ehesten durch eine Äquilibrierung der Schwefelposition in Lösung bei Raumtemperatur über alle Tetraederflächen erklären. Die eindeutige spektroskopische Unterscheidung zwischen **1** und **2** gelingt am leichtesten UV/vis-spektroskopisch: Für **1** beobachtet man eine Absorption bei 490 nm (mit einer Schulter bei 570 nm),^[4, 5] während die am weitesten bathochrom verschobene Absorption für **2** bei lediglich 400 nm auftritt.

Experimentelles

0.489 g (0.35 mmol) **1** in 50 mL *n*-Hexan werden mit 7 mL einer 0.065 M Lösung von Propylensulfid in Toluol versetzt und 90 min auf 60 °C erwärmt. Nach NMR-Kontrolle wird weitere Lösung des Propylensulfids zugegeben (7 + 3 mL) und der Ansatz je 90 min bei 60 °C gehalten, bis **1** nicht mehr nachweisbar ist. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in wenig Pentan gelöst und filtriert. Bei -30°C bilden sich rote Kristalle von **2**. Ausbeute: 0.22 g (44%). Zersetzung bei 170 °C (unter Argon). Molmasse (kryoskopisch in Benzol) $[\text{g mol}^{-1}]$: gef. 1335, ber. 1417.66. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.455$, ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.95$ (SiMe_3); α -C nicht zu ermitteln. IR (Nujol, CsBr-Platten): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1327 w, 1289 w, 1252 vs δCH_3 ; 1190 vw, 1167 w, 1127 w, 1111 w, 1015 m (Diisopropylether); 856 vs, 839 vs, 774 s, 723 m $\rho\text{CH}_3(\text{Si})$; 673 vs, 648 vs $\nu_{\text{as}}\text{SiC}$; 615 m ν_{SiC} ; 583 vs ν_{InC_4} ; 517 vw, 473 w, 448 vw ν_{InC} ; 361 w, 311 m δSiC , ν_{InS} . – UV/vis (*n*-Pentan): λ_{max} [nm] (lge) = 250(4.5), 400(3.8).

Eingegangen am 10. Juni, 1996 [Z 9209]

Stichworte: Elektronenmangelverbindungen • Hauptgruppenelemente • Indium

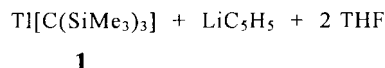
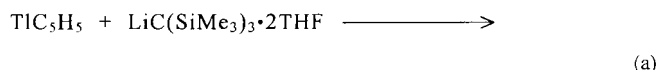
- [1] C. Dohmeier, C. Rohl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594–595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564–565.
- [2] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 182–183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 179–180.
- [3] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1378–1380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1364–1366.
- [4] W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, C1–C5.
- [5] R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1993**, 30, 25–28.
- [6] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 110–112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 65–67.
- [7] E. P. Schram, N. Sudha, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 183, 213–216.
- [8] O. T. Beachley, J. C. Pazik, M. J. Noble, *Organometallics* **1994**, 13, 2885–2889.
- [9] a) O. T. Beachley, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4666–4668. b) H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 363, 243–251. c) H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 788–789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 789–790.
- [10] C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5924–5946; P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1660–1661.
- [11] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 129–149.
- [12] a) W. Uhl, S. U. Keimling, W. Hiller, M. Neumayer, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 397–400. b) W. Uhl, S. U. Keimling, W. Hiller, M. Neumayer, *ibid.* **1995**, 128, 1137–1139.
- [13] W. Uhl, R. Graupner, M. Pohlmann, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 143–146.
- [14] Einkristalle durch Umkristallisieren aus Diisopropylether; die Kristalle schließen ein Molekül des Ethers als Kristallsolvens mit nur schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zu Wasserstoffatomen von Trimethylsilylgruppen ein: $C_{46}H_{122}In_4O_{12}Si_{12}$; Diffraktometer CAD 4, MoK_{α} -Strahlung; $-70^{\circ}C$; Programme SHELXTL PLUS REL 4.1 und SHELXL-93; orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $a = 1364.5(1)$, $b = 1787.1(1)$, $c = 3049.7(3)$ pm, $V = 7437 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.357 \text{ g cm}^{-3}$; Kristallabmessungen: $0.55 \times 0.4 \times 0.35$ mm; θ -2 θ -Scan; Meßbereich: $6 \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$, 12443 unabhängige Reflexe, 11222 Reflexe $F > 4\sigma(F)$, 637 Parameter, $R = 0.041$ und $wR^2 = 0.134$ (alle Meßwerte), max. Restelektronendichte: $1.08 \times 10^{-3} \text{ e \AA}^{-3}$. Wegen einer geringfügigen Fehlordnung des Moleküls läßt sich mit einem Besetzungsfaktor von 0.08 ein weiteres In_4S -Gerüst verfeinern, das sich durch Drehung aus dem ersten Molekül erzeugen und durch Besetzung einer anderen Fläche des In_4 -Tetraeders beschreiben läßt; seine In-Atome weisen sinnvolle Abstände zu je einem quartären C-Atom auf, so daß die Peripherie des Moleküls durch die Fehlordnung kaum beeinflusst wird. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als supplementary publication no. CCDC-179-128 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@chemcrs.cam.ac.uk).
- [15] a) E. A. McNeill, K. L. Gallaher, F. R. Scholer, S. H. Bauer, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2108–2111. b) D. A. Dixon, D. A. Kleier, T. A. Halgren, J. A. Hall, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6226–6237. c) E. D. Jemmis, G. Subramanian, B. V. Prasad, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2046–2048.
- [16] a) W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, 139–154. b) R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2070–2071.
- [17] a) D. Bromm, U. Seebold, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2645–2649. b) W. Maringgele, H. Knop, D. Bromm, A. Meller, S. Dielkus, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *ibid.* **1992**, 125, 1807–1813.
- [18] W. Uhl, R. Graupner, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 523, 227–234.

Tl^I[C(SiMe₃)₃] – eine Alkylthallium(I)-Verbindung mit einem verzerrten Tetraeder aus TI-Atomen im Festkörper**

Werner Uhl*, Sven Uwe Keimling,
Karl Wilhelm Klinkhammer und Wolfgang Schwarz

Tetraedrische Cluster mit den einwertigen Elementen der dritten Hauptgruppe stehen im Mittelpunkt eines aktuellen Forschungsgebiets der elementorganischen Chemie, das bereits bemerkenswerte neuartige Verbindungen erbrachte: $B_4(CMe_3)_4$,^[1] $Al_4Cp^*_4$,^[2] ($Cp^* = C_5Me_5$), $Al_4(CH_2CMe_3)_4$,^[3] $Al_4[Si(CMe_3)_3]_4$,^[4] $Ga_4[C(SiMe_3)_3]_4$ ^[5] und $In_4[C(SiMe_3)_3]_4$.^[6,7] Neben den präparativen Aspekten wurden auch die Bindungsverhältnisse theoretisch eingehend untersucht.^[8] Entsprechende Thallium-Verbindungen sind bisher unbekannt. Cyclopentadienide des einwertigen Thalliums bilden bevorzugt Cyclopentadienyl-verbrückte Oligomere oder Polymere;^[9,10] lediglich mit dem sterisch hoch abschirmenden Pentabenzylcyclopentadienyl-Liganden wird ein Pseudodimer erhalten, in dem die TI-Atome zwar aufeinander gerichtet sind, das aber eine nur schwache TI-Tl-Wechselwirkung mit langem TI-Tl-Abstand aufweist.^[11,12]

Für die Synthese eines Alkylthallium(I)-Derivats setzten wir in Analogie zur Darstellung der entsprechenden Indiumverbindung zunächst das THF-Addukt von $LiC(SiMe_3)_3$ ^[13] mit frisch sublimiertem TlBr um, erhielten dabei aber $HC(SiMe_3)_3$ als Hauptprodukt; eine kurzzeitig auftretende rote Farbe deutet möglicherweise auf die Bildung einer Alkylthallium-Verbindung hin. Aus Cyclopentadienylthallium(I) und der Lithiumverbindung erhält man dagegen in Toluol neben schwerlöslichem Lithiumcyclopentadienid unter schonenden Bedingungen und nach raschem Aufarbeiten tief rotviolette, fast schwarze Kristalle der Alkylthallium(I)-Verbindung **1** [Gl. (a)]. Das Produkt **1**



zersetzt sich bereits bei $65^{\circ}C$, und aus seinen rotvioletten Lösungen in Pentan oder Benzol scheidet sich selbst bei $-50^{\circ}C$ unter Zersetzung Thallium ab. Die Thalliumverbindung ist damit wesentlich unbeständiger als die analogen Gallium-^[5] oder Indiumderivate.^[7] Nach der kryoskopischen Molmassenbestimmung liegt **1** in Benzol monomer vor, während das Indiumanalogon in Lösung tetramer bleibt.^[7] Die Galliumverbindung monomerisiert vermutlich aufgrund der sterischen Überladung durch die voluminösen Substituenten und eines im Vergleich zur Indiumverbindung kurzen Element-Element-Abstands langsam mit zunehmender Verdünnung der Lösung.^[15] In den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1** werden unabhängig von der Temperatur jeweils Singulets für die $SiMe_3$ -Gruppen beobachtet, und die am meisten bathochrom verschobene Absorp-

[*] Prof. Dr. W. Uhl, S. U. Keimling
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 25 03, D-26111 Oldenburg
Telefax: Int. + 441/7983329
Dr. K. W. Klinkhammer, Dr. W. Schwarz
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.