

Fluorenylindate: Verbindungen mit schwachen In – C-Bindungen

Bernhard Neumüller

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

Eingegangen am 27. Mai 1992

Key Words: Indium compounds / Indate, tetrafluorenyl / Indate, chlorotrifuorenyl

Fluorenylindates: Compounds with Weak In – C Bonds

In diethyl ether, fluorenyllithium reacts with indium(III) chloride to yield a lithium tetrafluorenylindate (**1**). Recrystallisation from THF gives $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{In}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_4]$ (**2**). If the reaction is carried out in THF, the chlorotrifuorenylindate $[\text{Li}(\text{THF})_4]$ -

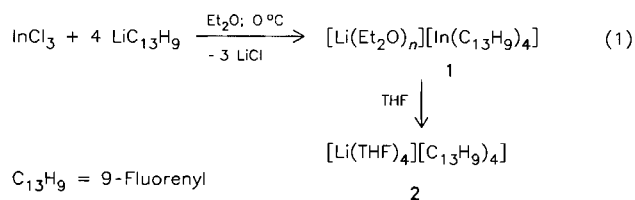
$[\text{ClIn}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_3]$ (**3**) is isolated. According to crystal structure analyses **2** has long and weak In – C bonds [224.8(5) – 230.3(5) pm], while these distances in **3** are somewhat shorter [222.9(5) – 226.7(4) pm].

Gallium(III)- und Indium(III)-verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Liganden werden seit einiger Zeit vermehrt untersucht, da mit ihrer Hilfe neuartige und ungewöhnliche Ring- und Käfigmoleküle aufgebaut werden können. Diese bestehen z. B. aus Organogallium- und Phosphanfragmenten^[1–5] oder stellen Heterocubane $[\text{RMER}']_4$ (M = Ga, In; E = S, Se, Te)^[6–8,32] dar. Metall-Peroxo-Verbindungen $(t\text{Bu}_2\text{MOOtBu})_2$ können ebenfalls auf diese Weise stabilisiert werden^[9,10].

Daneben besteht ein Bedarf an Molekülen, deren chemischer Aufbau die möglichst rückstandsfreie Zersetzung zu Halbleitermaterialien wie GaAs und InP über MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition)-Methoden erlaubt^[11,12]. Auch dort spielen große Substituenten eine Rolle. Hier wird über den Einsatz von Fluorenyllithium zum Aufbau von In – C-Bindungen berichtet.

Synthese und Eigenschaften von $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{In}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_4]$ (**2**) und $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{ClIn}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_3]$ (**3**)

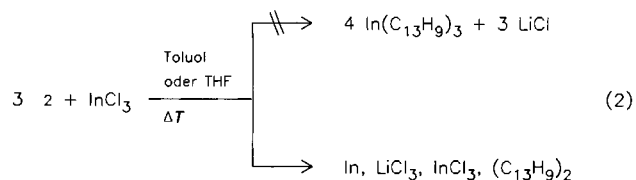
Wird Fluorenyllithium zu einer Suspension von InCl_3 in Et_2O unter Eiskühlung gegeben, entsteht gemäß Gleichung (1) ein voluminöser farbloser Niederschlag aus LiCl und $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_n][\text{In}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_4]$ (**1**). Daneben wird eine geringe Menge Indium aufgrund reduktiver Prozesse gebildet. Eine Stöchiometrie des Ansatzes $\text{LiC}_{13}\text{H}_9:\text{InCl}_3$ von 3:1 ergibt kein Trifuorenylindium, sondern nach Aufarbeitung ebenfalls **1** als einziges identifiziertes indiumhaltiges Produkt. Offensichtlich reagiert gebildetes $\text{In}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_3$ trotz der Größe der Fluorenylliganden sofort zum Indat. Die Variation der Reaktionstemperatur führt zu keinem anderen Ergebnis.



1 kann aus THF umkristallisiert werden. Man erhält dabei **2** in gut ausgebildeten, farblosen und luftempfindlichen

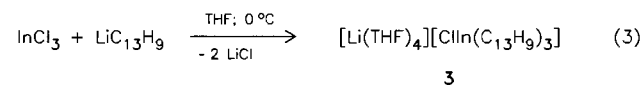
Kristallen. Ein gut aufgelöstes ^1H -NMR-Spektrum von **2** in CD_3CN zeigt für die zum Metallatom α -ständigen Protonen ein breites, schwach strukturiertes Signal bei $\delta = 3.94$. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten für die metallgebundenen C-Atome vier Signale bei $\delta = 37.3, 37.0, 36.9$ und 36.8 auf, die für eine Behinderung der Rotation um die In – C-Bindung aufgrund des sterischen Anspruchs der Substituenten bei Raumtemperatur sprechen. Für die Rotation der Fluorenylliganden bei höherer Temperatur kommt ein kooperativer Prozess in Frage, d. h. alle vier Substituenten müssen sich zusammen bewegen. Eine intensive Untersuchung des Phänomens läßt die thermische Labilität von **2** in Lösung nicht zu; schon in siedendem Tetrahydrofuran wird langsame Zersetzung beobachtet.

Es ist nicht möglich, die Kommutierungsreaktion von InCl_3 und **2** nach Gleichung (2) zur Bildung von $\text{In}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_3$ zu nutzen.



Die Umsetzung in siedendem THF oder Toluol führt zur Bildung von metallischem Indium, Lithiumchlorid und 9,9'-Bifluoren. Bei Raumtemperatur gelang keine Umsetzung der Reaktionspartner.

Anders als nach Gleichung (1) verläuft die Reaktion, wenn in THF gearbeitet wird. In diesem Medium kann die Bildung von Trifuorenylindium (Trifuorenylindan) erzwungen werden, doch läßt sich dieses nur in Form des Li-Salzes **3** als Chloroindat isolieren [Gleichung (3)].



Farblose quaderförmige Kristalle von **3** können aus THF isoliert werden. Ein Ausweichen auf $\text{NaC}_{13}\text{H}_9$ als metallor-

ganischem Agens ergab nur ein bisher nicht auftrennbares Gemisch. **3** reagiert im Gegensatz zu **2** nur langsam mit Luft. **2** und **3** sind in Lösung lichtempfindlich und reagieren zu pinkfarbenen Lösungen unter langsamer Ausscheidung von Indium.

Aus kristallisiertem **2** und **3** kann ein Teil des Tetrahydrofurans abgepumpt werden. **2** ist danach in Toluol unlöslich, während bei **3** noch eine geringe Löslichkeit in Toluol beobachtet wird.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **3** mit Solvensdefizit in C_6D_6 ($[\text{Li}(\text{THF})_{1.4}][\text{ClIn}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_3]$) zeigt ein scharfes Signal bei $\delta = 4.25$ für das α -ständige Proton ($\delta = 3.88$ bei **3** in CD_3CN). Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Resonanzen der metallgebundenen C-Atome scharf ($[\text{Li}(\text{THF})_{1.4}][\text{ClIn}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_3]$ in C_6D_6 : $\delta = 45.7$, **3** in CD_3CN : $\delta = 46.3$).

Die thermische Zersetzung von **3** wird ebenfalls durch die Abspaltung von 9,9'-Bifluoren dominiert. Das läßt sich durch Analyse der Zersetzungsprodukte und anhand von Massenspektren zeigen. Eine Abspaltung des Chlorid-Ions mittels der Einwirkung von pulverisiertem AgNO_3 auf **3** in CH_3CN gelang nicht. Spontane Bildung von AgCl , LiNO_3 , In und 9,9'-Bifluoren war die Folge.

Die Labilität der In–C-Bindungen in **2** und **3** muß ihren Ausdruck auch in den Schwingungsspektren finden. So sind die In–C-Valenzschwingungen gegenüber den Werten in Triorganylindanen^[13] deutlich nach kleineren Wellenzahlen verschoben (428 cm^{-1} in **2**, 426 cm^{-1} in **3**). Dagegen ist die In–Cl-Streckschwingung in **3** mit 278 cm^{-1} typisch für terminale In–Cl-Bindungen^[13,14].

Kristallstrukturanalysen von $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{In}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_4]$ (**2**) und $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{ClIn}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_3]$ (**3**)

In den Tabellen 1 und 2 sind die Ortskoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter von **2** und **3** zusammengefaßt. Abb. 1 stellt das Indat-Ion von **2** dar. Die Fluorenylliganden umhüllen das Zentralatom so, daß eine verzerrt tetraedrische Koordination resultiert. Dabei stehen die Ebenen der Arylringe paarweise ungefähr senkrecht zueinander (die durch die ausgezeichneten Ebenen eingeschlossenen Winkel betragen $76\text{--}87^\circ$). Nur durch diese Anordnung der Substituenten, verbunden mit der Größe des Zentralatoms, ist die Bildung eines solchen Indat-Ions möglich, wie das Kalottenmodell in Abb. 2 verdeutlicht. Die sterische Situation ist im Chlorotrifluorenylindat-Ion von **3** merklich entspannt (Abb. 3). Trotzdem wird auch hier, bei verzerrt tetraedrischer Koordinationssphäre des Zentralatoms, die näherungsweise senkrechte Stellung der Arylliganden gegeneinander bevorzugt (eingeschlossene Winkel hier $68\text{ bis }90^\circ$). Die Arylliganden in **2** und **3** besitzen die für η^1 - σ -gebundene 9-Fluorenylreste erwarteten Winkel und Abstände^[33–35], wobei die in $[\text{Zn}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2(\text{THF})_2]$ gefundene Geometrie^[35] der von **2** und **3** am ähnlichsten ist.

Für schwache In–C-Bindungen sprechen die teilweise großen Bindungslängen mit Werten zwischen $224.8(5)$ und $230.3(5)\text{ pm}$. In **3** werden nur noch Werte zwischen $222.9(5)$ und $226.7(4)\text{ pm}$ gemessen, was mehr den bisher beobachteten Abständen entspricht^[15]. Typische Atomabstände sind

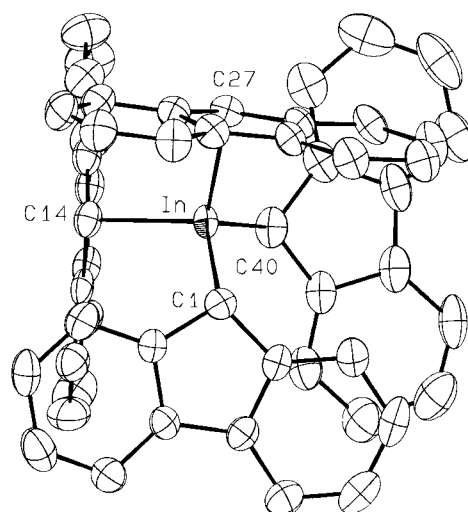


Abb. 1. ORTEP^[31]-Darstellung des Tetrafluorenylindat-Ions von **2** (50% Wahrscheinlichkeit)

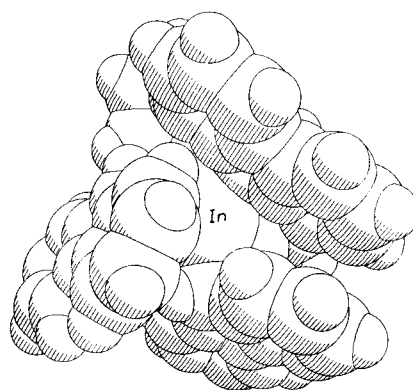


Abb. 2. Kalottenmodell^[29] des Tetrafluorenylindat-Ions von **2**

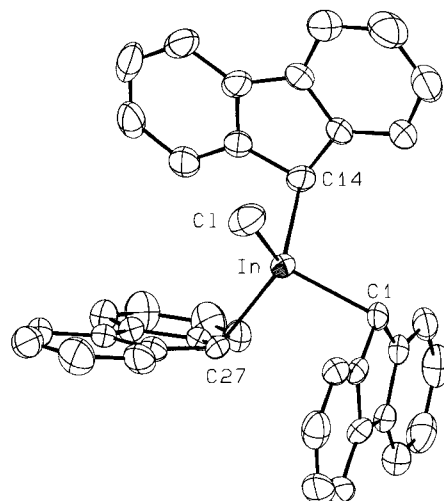


Abb. 3. ORTEP-Darstellung des Chlorotrifluorenylindat-Ions von **3** (50% Wahrscheinlichkeit)

$223.9(3)$ $[\text{K}(\text{InMe}_4)$, $\text{Cs}(\text{InMe}_4)$ ^[16], $223.0(3)$ $[\text{Na}(\text{InPh}_4)]$ ^[17] und $223.4(4)\text{--}225.1(4)\text{ pm}$ $[\text{K}[\text{In}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]]$ ^[18]. Auch in Chloroorganoindaten sind die In–C-Bindungslängen z. B.

mit 218(2) [(AsMe₄)(MeInCl₃)^[19]] und 221(1)–224(1) pm [(NMe₄)(ClInMes₃)·NCMe^[20]] deutlich kürzer als in **2**. Die In–Cl-Bindung in **3** liegt mit 241.2(1) pm in dem für terminale In–Cl-Abstände charakteristischen Bereich [(AsMe₄)(MeInCl₃): 239.4(3)–240.9(3)^[19]; (AsMe₄)(ClInMes₃): 255.1(7)^[21]; (NMe₄)(ClInMes₃)·NCMe: 254.0(3)^[20]; [(Me₃-Si)₃ClInCl₂(μ-Cl)Li(THF)₃]: 236.7(7)–243.2(6)^[22]; [K(15-Krone-5)₂][i-Pr₂InCl₂]: 245.2(6)–248.6(6) pm^[23]].

Das Gegenion [Li(THF)₄]⁺ in **2** und **3** stellt ein verzerrtes Tetraeder bestehend aus Li-Zentralatom und vier Solvensmolekülen dar. In **2** ist eines der THF-Moleküle fehlgeordnet, während bei **3** keine Fehlordnung beobachtet wird.

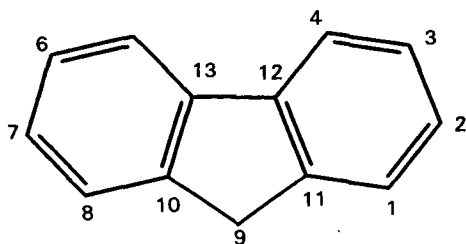
Die Li–O-Abstände liegen mit Werten zwischen 191(1) und 194(1) pm für **2** und 190(1)–193(1) pm für **3** im Bereich der Erwartung. Zwischen Kationen und Anionen in **2** und **3** werden keine signifikanten Kontaktabstände beobachtet.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die großzügige finanzielle Unterstützung. Der Firma Hoechst/Knapsack sei für Chemikalien-spenden gedankt.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR: Bruker AC-300 (¹H: 300.134, ¹³C: 75.469 MHz). – IR: Bruker IFS-88 (CsI- und Polyethylen-Scheiben). – Schmelzpunkte: Gerät nach Dr. Tottoli (alle Proben wurden unter Argon in Schmelzpunktröhrchen eingeschmolzen; die Werte sind unkorrigiert). – EI-MS: Varian CH 7a. – Zur Sammlung der Reflexintensitäten der Kristallstrukturanalysen wurde ein Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius verwendet (Mo-K_α-Strahlung mit Graphitmonochromator). Die Darstellung von Bindungslängen und -winkeln, Berechnung von U_{eq} und Zeichnung der Molekülstrukturen erfolgte mit Hilfe der Programme PLATON^[30] und ORTEP^[31]. – Alle Glasgeräte wurden unter Evakuieren ausgeheizt. Der Druckausgleich erfolgte mit Reinstargon. Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach gängigen Methoden^[24]. InCl₃^[25] wurde nach Literaturvorschrift hergestellt.

Darstellung von [Li(THF)₄][In(C₁₃H₉)₄] (2): Zur Lösung von 6.0 g (36.1 mmol) Fluoren in 120 ml Et₂O werden 22.6 ml einer 1.6 M nBuLi-Lösung in n-Hexan bei Eiskühlung unter Rühren getropft. Anschließend wird 1 h gerührt, dann die leuchtend gelbrote Lösung bei 0°C unter Rühren langsam in eine Suspension von 2 g InCl₃ (9 mmol) in 100 ml Et₂O getropft. Es entsteht eine graubraune Suspension, die 18 h unter Lichtausschluß gerührt wird. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der feste Rückstand (7.93 g) mit 40 ml THF aufgenommen und die Lösung filtriert. Das dunkle Filtrat wird eingengt und bei –30°C aufbewahrt. Dabei fällt **2** in großen farblosen Kristallen an: 6.8 g (63%), Schmp. 165°C (Zers.).



¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.94 (s, breit, 1 H, 9-H), 7.1–8.0 (m, 8 H, H-Aryl), 1.84, 3.68 (m, THF). – ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 37.3, 37.0, 36.9, 36.8 (C-9); 120.6 (C-4, -5), 126.0 (C-1, -8), 127.58 (C-2, -7), 127.64 (C-3, -6), 142.3 (C-12, -13), 144.2 (C-10, -11), 26.0, 68.1 (THF). –

IR (Nujol, cm⁻¹): ν̄ = 1606 m, 1594 m, 1562 w, 1445 vs, 1328 m, 1317 m, 1308 m, 1261 vw, 1231 s, 1224 m, 1196 s, 1146 w, 1108 w, 1099 w, 1042 vs, 1004 w, 994 w, 939 vs, 918 s, 878 m, 860 m, 850 m, 805 s, 786 vs, 757 s, 728 vs, 675 w, 639 w, 618 w, 604 w, 572 w, 556 w, 502 w, 428 s (ν_{In–Cl}); 401 s, 303 w, 247 m, 228 w, 196 m, 153 w, 139 vw, 127 vw.

C₆₈H₆₈InLiO₄ (1071.0) Ber. C 76.26 H 6.40 Li 0.65
Gef. C 74.72 H 6.08 Li 0.92

Darstellung von [Li(THF)₄][ClIn(C₁₃H₉)₃] (3): 4.49 g (27 mmol) Fluoren werden in 100 ml THF bei Eiskühlung vorgelegt und 17.3 ml einer 1.56 M nBuLi-Lösung in n-Hexan langsam unter Rühren zugetropft. Nach 1stdg. Rühren wird die tief gelbrote Mischung unter Rühren bei 0°C tropfenweise zu einer Lösung von 2 g (9 mmol) InCl₃ in 80 ml THF gegeben. Es bildet sich eine pinkfarbene Lösung, die 2 h unter Rückfluß und Lichtausschluß erhitzt wird. Dabei fällt LiCl aus. Die Suspension wird eingengt, filtriert und bei –30°C aufbewahrt. **3** wird in Form farbloser Kristalle gewonnen: 5.6 g (66%), Schmp. 100–104°C (Zers.). Reduktion des Solvensgehaltes bei 10⁻³ Torr (pulverisiert, bei 25°C) führt zu [Li(THF)₄][ClIn(C₁₃H₉)₃], ein gelblicher Feststoff, der in Toluol schwerlöslich ist. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.25 (s, 1 H, 9-H); 6.83–7.72 (m, 8 H, H-Aryl); 1.94, 3.27 (m, THF). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.88 (s, 1 H, 9-H), 6.76–7.84 (m, 8 H, H-Aryl), 1.77, 3.60 (m, THF). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 45.7 (C-9), 120.3 (C-4, -5), 122.7 (C-1, -8), 123.3 (C-2, -7), 125.9 (C-3, -6), 138.2 (C-12, -13), 147.5 (C-10, -11), 24.7, 70.0 (THF). – ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 46.3 (C-9), 120.1 (C-4, -5), 122.5 (C-1, -8), 123.6 (C-2, -7), 125.6 (C-3, -6), 138.1 (C-12, -13), 149.6 (C-10, -11), 26.2, 68.3 (THF). – IR (Nujol, cm⁻¹): ν̄ = 1607 m, 1595 m, sh, 1564 w, 1453 vs, 1327 m, 1314 m, 1303 m, 1261 m, 1232 m, 1220 m, 1193 m, 1147 w, 1108 w, 1099 w, 1075 vw, 1039 vs, 941 m, 932 m, 897 m, 853 m, 804 s, 759 m, 732 s, 674 w, 620 w, 550 w, 426 m (ν_{In–Cl}), 408 m, 278 m (ν_{In–Cl}), 250 w, 225 w. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 330 (65.21) [(H₉C₁₃–C₁₃H₉)⁺], 165 (100) [(C₁₃H₉)⁺], 150 (5.09) [(InCl)⁺], 139 (39.12) [(C₁₁H₇)⁺], 115 (31.03) [In⁺].

C₅₅H₅₉ClInLiO₄ (941.5) Ber. C 70.18 H 6.32 Cl 3.77 Li 0.74
Gef. C 69.12 H 6.38 Cl 3.82 Li 0.81

Kristallstrukturanalysen von 2 und 3^[26]: Die Verbindungen kristallisieren aus THF in farblosen gut ausgebildeten Kristallen. Die Gitterkonstanten wurden mittels 25 Reflexen ermittelt. **2**: a = 1606.3(3), b = 1565.7(5), c = 2215(1) pm, β = 93.99(3)°; **3**: a = 1714.5(2), b = 1574.3(3), c = 1915.5(2), β = 114.75(1); V **2**: 5556(3)·10⁶, **3**: 4695(1)·10⁶ pm³; monokline Raumgruppen **2**: P2₁/c, **3**: P2₁/n (Nr. 14^[27]); Z **2**, **3**: 4; d_{kont.} **2**: 1.281, **3**: 1.332 g/cm³; Meßtemperatur **2**, **3**: 193 K; Absorptionskorrektur **2**: keine, μ(Mo-K_α) = 4.1; **3**: empirisch, μ(Mo-K_α) = 6.1 cm⁻¹ (max./min. Transmission: 99.9/95.7%); Scanmodus **2**, **3**: ω-scan; Scanbreite **2**, **3**: (1.0 + 0.35 tgΘ)°; Meßbereich **2**: 4° ≤ 2Θ ≤ 46°, **3**: 4° ≤ 2Θ ≤ 50°; gemessener Bereich des reziproken Raumes **2**: 0 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 17, –24 ≤ l ≤ 24, **3**: 0 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 18, –22 ≤ l ≤ 22; symmetrieunabhängige Reflexe **2**: 6916, **3**: 7991; Meßwerte mit F_o > 3σ(F_o) **2**: 6259, **3**: 5857; Strukturlösung **2**: Patterson-Methode, SHELXTL-86^[28], **3**: Patterson-Methode, SHELXTL-PLUS^[29]; Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen und mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen **2**: SHELX-76^[28], **3**: SHELXTL-PLUS. Restriktionen **2**: die Abstände C65–C69 und C67–C69 wurden aufgrund einer Fehlordnung bei 154 pm festgehalten; die Lagen der H-Atome der THF-Moleküle wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert; **3**: alle Positionen der H-Atome wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und dann für eine ideale Geometrie mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfei-

nert. R 2: 0.042, 3: 0.05; R_w [mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$] 2: 0.036, 3: 0.037. Maximale Restelektronendichte 2: 0.59, 3: 1.0 e/pm³ · 10⁶. Tab. 1 und 2 enthalten die Atomkoordinaten.

Tab. 1. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome [10⁻²² m²] in 2

Atom	x	y	z	U _{eq}
In	0.25061(2)	0.31354(2)	0.49841(2)	2.72(1)
C1	0.1513(3)	0.2645(3)	0.4312(2)	3.0(2)
C2	0.1824(3)	0.2323(3)	0.3742(2)	3.1(2)
C3	0.2349(3)	0.1638(3)	0.3638(3)	4.1(2)
C4	0.2547(3)	0.1463(4)	0.3056(3)	5.3(2)
C5	0.2246(4)	0.1974(4)	0.2574(3)	5.6(2)
C6	0.1719(3)	0.2642(4)	0.2670(2)	4.5(2)
C7	0.1498(3)	0.2815(3)	0.3253(2)	3.3(2)
C8	0.0925(3)	0.3432(3)	0.3485(2)	3.3(2)
C9	0.0415(3)	0.4037(3)	0.3190(3)	4.5(2)
C10	-0.0115(3)	0.4516(4)	0.3522(3)	5.4(2)
C11	-0.0139(3)	0.4393(3)	0.4146(3)	5.0(2)
C12	0.0365(3)	0.3799(3)	0.4444(2)	3.9(2)
C13	0.0911(3)	0.3313(3)	0.4113(2)	2.9(2)
C14	0.2322(3)	0.4536(3)	0.5231(2)	3.2(2)
C15	0.2968(3)	0.4713(3)	0.5722(2)	3.6(2)
C16	0.3017(4)	0.4496(3)	0.6329(3)	4.6(2)
C17	0.3702(4)	0.4723(4)	0.6691(3)	6.0(3)
C18	0.4359(4)	0.5170(4)	0.6456(3)	6.5(3)
C19	0.4327(3)	0.5398(3)	0.5859(3)	5.2(2)
C20	0.3632(3)	0.5178(3)	0.5485(2)	3.7(2)
C21	0.3410(3)	0.5368(3)	0.4869(2)	3.5(2)
C22	0.3833(4)	0.5840(3)	0.4452(3)	4.9(2)
C23	0.3445(4)	0.5981(4)	0.3895(3)	6.4(3)
C24	0.2657(5)	0.5659(4)	0.3742(3)	5.9(3)
C25	0.2233(4)	0.5176(3)	0.4139(3)	4.4(2)
C26	0.2625(3)	0.5027(3)	0.4710(2)	3.4(2)
C27	0.2207(3)	0.2303(3)	0.5800(2)	3.2(2)
C28	0.2228(3)	0.1424(3)	0.5569(2)	3.1(2)
C29	0.2903(3)	0.0914(3)	0.5419(2)	4.2(2)
C30	0.2745(3)	0.0121(3)	0.5147(3)	5.2(2)
C31	0.1925(3)	-0.0175(3)	0.5046(2)	4.9(2)
C32	0.1262(3)	0.0317(3)	0.5198(3)	4.3(2)
C33	0.1407(3)	0.1109(3)	0.5465(2)	3.3(2)
C34	0.0836(3)	0.1749(3)	0.5672(2)	3.4(2)
C35	-0.0027(3)	0.1751(3)	0.5675(2)	4.4(2)
C36	-0.0414(3)	0.2451(3)	0.5900(3)	5.1(2)
C37	0.0050(3)	0.3143(4)	0.6127(3)	4.8(2)
C38	0.0907(3)	0.3153(4)	0.6124(2)	4.1(2)
C39	0.1317(3)	0.2458(3)	0.5897(2)	3.3(2)
C40	0.3884(3)	0.3135(3)	0.4812(2)	3.7(2)
C41	0.4069(3)	0.2838(3)	0.4207(3)	3.7(2)
C42	0.3885(3)	0.3203(4)	0.3641(3)	4.5(2)
C43	0.4139(3)	0.2809(4)	0.3129(3)	5.7(2)
C44	0.4558(4)	0.2035(5)	0.3177(3)	6.5(3)
C45	0.4744(3)	0.1656(4)	0.3726(3)	5.6(3)
C46	0.4516(3)	0.2075(3)	0.4249(3)	4.4(2)
C47	0.4691(3)	0.1883(3)	0.4880(3)	4.4(2)
C48	0.5125(3)	0.1214(4)	0.5162(4)	6.0(3)
C49	0.5238(4)	0.1209(5)	0.5779(4)	7.4(3)
C50	0.4930(4)	0.1858(5)	0.6124(3)	7.0(3)
C51	0.4480(3)	0.2534(4)	0.5843(3)	5.2(2)
C52	0.4349(3)	0.2537(3)	0.5224(2)	3.9(2)
Li	0.2069(6)	0.6899(7)	0.1934(5)	6.5(4)
O1	0.2640(2)	0.5819(2)	0.2081(2)	5.2(1)
O2	0.0915(2)	0.6602(2)	0.1802(2)	5.6(1)
O3	0.2458(3)	0.7397(3)	0.1218(2)	7.1(2)
O4	0.2244(3)	0.7724(3)	0.2569(2)	8.9(2)
C53	0.2284(4)	0.4985(4)	0.1950(3)	6.3(2)
C54	0.2987(5)	0.4350(4)	0.2085(3)	7.0(3)
C55	0.3757(4)	0.4879(5)	0.1982(4)	8.5(3)
C56	0.3531(4)	0.5743(4)	0.2172(3)	6.8(3)
C57	0.0374(4)	0.6399(5)	0.2269(3)	7.6(3)
C58	-0.0274(4)	0.5789(4)	0.2014(3)	6.7(3)
C59	-0.0066(4)	0.5662(4)	0.1364(3)	6.9(3)
C60	0.0475(4)	0.6416(4)	0.1234(3)	5.9(2)
C61	0.3068(6)	0.7118(6)	0.0813(4)	10.1(4)
C62	0.2860(8)	0.7413(6)	0.0180(5)	13.5(6)
C63	0.2029(7)	0.7908(7)	0.0291(6)	15.0(6)
C64	0.2041(5)	0.8106(5)	0.0941(5)	10.5(4)
C65	0.1608(6)	0.8276(8)	0.2743(5)	18.5(6)
C66 ^{a)}	0.206(1)	0.912(1)	0.285(1)	12.0(9)
C67	0.2879(7)	0.8872(7)	0.3051(6)	16.6(6)
C68 ^{a)}	0.306(1)	0.819(1)	0.2602(8)	9.6(8)
C69 ^{a)}	0.200(1)	0.881(1)	0.3275(7)	18(1)
C70 ^{a)}	0.282(2)	0.800(2)	0.303(1)	14(1)

^{a)} Besetzungsfaktoren: C66, C68 0.52; C69, C70 0.48.

Tab. 2. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome [10⁻²² m²] in 3

Atom	x	y	z	U _{eq}
In	0.75781(2)	0.36616(2)	0.54259(2)	3.26(1)
C1	0.6290(1)	0.30196(8)	0.44836(7)	5.41(5)
C1	0.7441(3)	0.5048(3)	0.5073(2)	3.5(2)
C2	0.8257(3)	0.5448(3)	0.5605(3)	3.5(2)
C3	0.8560(3)	0.5657(3)	0.6387(3)	4.2(2)
C4	0.9378(4)	0.5979(3)	0.6766(3)	5.5(2)
C5	0.9906(3)	0.6095(3)	0.6379(3)	5.7(2)
C6	0.9612(3)	0.5904(3)	0.5612(3)	5.2(2)
C7	0.8797(3)	0.5584(3)	0.5217(3)	3.5(2)
C8	0.8315(3)	0.5338(3)	0.4423(3)	3.7(2)
C9	0.8551(3)	0.5348(3)	0.3807(3)	4.5(2)
C10	0.7958(4)	0.5077(3)	0.3091(3)	5.2(2)
C11	0.7162(4)	0.4794(3)	0.3001(3)	5.0(2)
C12	0.6918(3)	0.4782(3)	0.3602(3)	3.8(2)
C13	0.7502(3)	0.5043(3)	0.4328(3)	3.3(2)
C14	0.7479(3)	0.3498(3)	0.6547(2)	3.9(2)
C15	0.6603(3)	0.3762(3)	0.6418(2)	3.7(2)
C16	0.6217(4)	0.4552(3)	0.6267(3)	4.8(2)
C17	0.5358(4)	0.4620(4)	0.6128(3)	6.1(3)
C18	0.4886(4)	0.3905(4)	0.6139(3)	6.6(3)
C19	0.5265(4)	0.3118(4)	0.6298(3)	5.8(2)
C20	0.6132(3)	0.3038(3)	0.6438(3)	3.9(2)
C21	0.6687(3)	0.2304(3)	0.6631(3)	4.1(2)
C22	0.6554(4)	0.1453(3)	0.6755(3)	5.5(2)
C23	0.7235(5)	0.0893(3)	0.6986(3)	6.6(3)
C24	0.8044(4)	0.1168(3)	0.7103(3)	5.7(2)
C25	0.8194(4)	0.2003(3)	0.6971(3)	4.9(2)
C26	0.7512(3)	0.2575(3)	0.6733(2)	3.7(2)
C27	0.8741(3)	0.3225(3)	0.5287(3)	3.6(2)
C28	0.9431(3)	0.2966(3)	0.6042(3)	3.6(2)
C29	0.9860(3)	0.3421(3)	0.6720(3)	4.6(2)
C30	1.0435(3)	0.3014(4)	0.7364(3)	5.9(2)
C31	1.0595(3)	0.2151(4)	0.7354(3)	5.9(2)
C32	1.0188(3)	0.1691(3)	0.6688(3)	4.7(2)
C33	0.9607(3)	0.2090(3)	0.6027(3)	3.5(2)
C34	0.9083(3)	0.1776(3)	0.5254(3)	3.5(2)
C35	0.9026(3)	0.0972(3)	0.4928(3)	4.6(2)
C36	0.8481(4)	0.0864(3)	0.4166(3)	5.4(2)
C37	0.8016(4)	0.1530(3)	0.3724(3)	6.0(2)
C38	0.8061(3)	0.2326(3)	0.4041(3)	4.9(2)
C39	0.8597(3)	0.2454(3)	0.4806(3)	3.6(2)
Li	0.2457(6)	0.1109(5)	0.4951(5)	5.4(4)
O1	0.3118(2)	0.0128(2)	0.5431(2)	4.9(1)
O2	0.2484(2)	0.1832(2)	0.5737(2)	6.2(2)
O3	0.2992(3)	0.1652(2)	0.4361(2)	6.7(2)
O4	0.1280(2)	0.1034(2)	0.4257(2)	5.1(1)
C41	0.3151(4)	-0.0653(3)	0.5059(3)	6.4(2)
C42	0.4088(4)	-0.0794(3)	0.5251(3)	6.5(3)
C43	0.4544(4)	-0.0355(4)	0.6023(3)	7.8(3)
C44	0.3858(4)	0.0120(4)	0.6152(3)	7.2(3)
C51	0.2123(5)	0.1644(4)	0.6261(4)	12.2(4)
C52	0.2437(6)	0.2298(5)	0.6862(4)	13.1(5)
C53	0.3069(5)	0.2799(4)	0.6712(3)	9.0(3)
C54	0.2835(4)	0.2659(3)	0.5897(3)	7.2(3)
C61	0.2609(4)	0.2376(4)	0.3869(4)	9.1(3)
C62	0.3347(4)	0.2941(3)	0.3962(3)	6.8(3)
C63	0.4022(4)	0.2293(4)	0.4037(4)	8.5(3)
C64	0.3840(4)	0.1563(3)	0.4423(4)	8.5(3)
C71	0.0978(4)	0.0561(3)	0.3540(3)	6.7(3)
C72	0.0034(4)	0.0790(4)	0.3143(3)	8.5(3)
C73	0.0025(4)	0.1698(3)	0.3377(3)	7.8(3)
C74	0.0671(3)	0.1695(3)	0.4196(3)	6.0(2)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 2: In–C1 224.8(5), In–C14 228.2(5), In–C27 230.3(5), In–C40 227.8(5), Li–O1 194(1), Li–O2 192(1), Li–O3 191(1), Li–O4 192(1); *Winkel [°]:* C1–In–C14 112.8(2), C1–In–C27 98.6(2), C1–In–C40 123.3(2), C14–In–C27 108.5(2), C14–In–C40 100.6(2), C27–In–C40 112.8(2), O1–Li–O2 104.8(5), O1–Li–O3 108.5(5), O1–Li–O4 114.6(6), O2–Li–O3 109.9(5), O2–Li–O4 111.7(5), O3–Li–O4 107.1(5)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 3: In–C1 241.2(1), In–C1 226.7(4), In–C14 223.8(5), In–C27 222.9(5), Li–O1 190.9(9), Li–O2 187.3(9), Li–O3 193(1), Li–O4 190(1); *Winkel [°]:* C1–In–C1 103.4(1), C1–In–C14 104.8(1), C1–In–C27 111.4(1), C1–In–C27 104.3(2), C14–In–C27 120.7(2), O1–Li–O2 107.1(5), O1–Li–O3 108.0(6), O1–Li–O4 122.05(5), O2–Li–O3 110.2(4), O2–Li–O4 105.2(6), O3–Li–O4 104.1(4)

- [1] H. Hope, D. C. Pestana, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 691.
- [2] K. M. Waggoner, S. Parkin, D. C. Pestana, H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3597.
- [3] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Maradones, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7050.
- [4] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Maradones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1141.
- [5] M. B. Power, A. R. Barron, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1353.
- [6] A. H. Cowley, R. A. Jones, P. R. Harris, D. A. Atwood, L. Contreras, C. J. Burek, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1143.
- [7] M. B. Power, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1315.
- [8] M. B. Power, J. W. Ziller, A. N. Tyler, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, *11*, 1055.
- [9] W. M. Cleaver, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8966.
- [10] M. B. Power, W. M. Cleaver, A. W. Applett, A. R. Barron, J. W. Ziller, *Polyhedron* **1992**, *11*, 477.
- [11] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1208.
- [12] A. H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 71.
- [13] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1981**.
- [14] B. Neumüller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 1559; B. Neumüller, *ibid.* **1991**, *46*, 753, und dort zitierte Literatur.
- [15] Übersicht über Darstellung und Charakterisierung von Indiumorganen: J. Weidlein, in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Indium, Organoindium Compounds, Part 1, Springer Verlag, Berlin, New York, **1991**.
- [16] K. Hoffmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 17.
- [17] K. Hoffmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 25.
- [18] R. B. Hallock, O. T. Beachley, Jr., L. Yong-Ji, W. M. Sanders, M. R. Churchill, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3683.
- [19] H. J. Guder, W. Schwarz, J. Weidlein, H. J. Widler, H. D. Hausen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1976**, *31*, 1185.
- [20] J. T. Leman, A. R. Barron, *Organometallics* **1989**, *8*, 2214.
- [21] H.-J. Widler, W. Schwarz, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *435*, 179.
- [22] J. L. Atwood, S. G. Bott, P. B. Hitchcock, C. Eaborn, R. S. Shariffudin, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 747.
- [23] B. Neumüller, F. Gahlmann, M. Schäfer, S. Magull, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [24] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, **1980**.
- [25] H. Schmidbaur in G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. II, 3. Aufl., Enke Verlag, Stuttgart, **1978**, S. 867.
- [26] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56458, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [27] *International Tables for Crystallography*, Bd. A, 2. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1989**.
- [28] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Analysis*, Cambridge, **1976**, Göttingen, **1986**.
- [29] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS, Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison (Wisconsin), **1989**.
- [30] A. L. Spek, *PLATON-91*, Utrecht, **1991**.
- [31] C. K. Johnson, *ORTEP*, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, **1965**.
- [32] K. Merzweiler, F. Rudolph, L. Brands, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, *47*, 470.
- [33] D. A. Dougherty, F. M. Llort, K. Mislow, J. F. Blount, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1301.
- [34] V. K. Belsky, V. E. Zavodnik, V. M. Vozzhennikov, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1984**, *40*, 1210; R. E. Gerkin, A. P. Lundstedt, W. J. Reppart, *ibid.* **1984**, *40*, 1892.
- [35] B. Fischer, J. Boersma, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1989**, *8*, 667.

[229/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 143105-43-5 / 2: 143105-45-7 / 3: 143105-47-9 / InCl₃: 10025-82-8 / Fluoren: 86-73-7