

Wir untersuchten auch die Wasserdurchlässigkeit der Membranen, indem wir die beiden Schenkel des U-Rohrs bis zu unterschiedlichen Höhen mit Wasser füllten. Ein Wasserdurchtritt fand, unabhängig von der Ionenstärke oder vom pH-Wert, anscheinend nicht statt. Angesichts des hydrophoben Charakters der Kanäle nach der Entfernung von HPtBA und der infolgedessen schweren Benetbarkeit ist das nicht überraschend. Die mangelnde Wasserdurchlässigkeit ist erstaunlicher für die Membranen, aus denen die *tert*-Butylgruppen entfernt worden waren, weil die Nanokanäle mit PAA-Ketten hydrophil sind. Möglicherweise sind diese Nanokanäle innerhalb eines Korns (das eine Größe von einigen Mikrometern aufweisen kann) kontinuierlich und enden an dessen Grenzen. Als Korn wird hier ein Volumenelement verstanden, in dem die unterschiedlichen Polymerdomänen, ähnlich wie in einem Einkristall, regelmäßig gepackt sind und die gleiche Orientierung aufweisen. Von Korn zu Korn kann sich die Orientierung der Domänen dagegen ändern. Die Korngrenzen können sehr schmal sein, während Gasmoleküle sie mit Leichtigkeit passieren können, ist ein Wasserdurchtritt nicht möglich. Dieses Modell wird durch den Befund gestützt, daß *t*Bu-Gruppen-freie, wesentlich dünnere Membranen (z.B. 2 µm) wasserdurchlässig sind.

Die Gaspermeabilitätskonstanten sind größer für Membranen, aus denen die *tert*-Butylgruppen entfernt wurden. Wir erklären dies mit den nach der Entfernung der *t*Bu-Gruppen des PtBA-Blocks größeren Kanälen und dem größeren Porenvolumenanteil. Die lineare Abnahme von P mit steigendem Wert für \sqrt{M} weist auf eine Knudsen-Strömung^[21] der Gasmoleküle durch die Nanokanäle ohne spezifische Wechselwirkungen mit den Kanalwänden hin. Die einzige Ausnahme hiervon ist die Wanderung von CO₂-Molekülen durch die Membranen, deren *t*Bu-Gruppen entfernt wurden. Diese Anomalie ist reproduzierbar und deutet auf Wechselwirkungen zwischen den Kanalwänden und CO₂ hin. Die Membranen ohne *t*Bu-Gruppen waren allerdings nicht sofort nach ihrer Herstellung, sondern erst nach Tränken mit 0.10 M NaOH-Lösung, Spülen mit Wasser und Trocknung gasdurchlässig. Die Base wandelt PAA in Poly(natriumacrylat) um, und die elektrostatische Kraft zwischen den Polyelektrolytketten weitet dann wahrscheinlich die Kanäle auf. Der genaue Mechanismus dieser spezifischen Wechselwirkung ist unbekannt, muß aber Wechselwirkungen zwischen CO₂ und Poly(natriumacrylat) beinhalten.

Wir haben eine neue Morphologie von Triblock-Copolymeren entdeckt und ein einfaches Verfahren zur Synthese von gas-, aber nicht flüssigkeitsdurchlässigen Membranen vorgestellt. Für Wasserdampf können diese Membranen aber durchlässig sein, in diesem Fall ähneln sie dann Gore-Tex-Folien. Diese weisen flüssiges Wasser ab, weil die inneren Oberflächen der Kanäle nicht von Wasser benetzt werden. Die Membranen ohne *t*Bu-Gruppen sind wasserabweisend, was vermutlich auf Kanal-Diskontinuitäten an Korngrenzen zurückzuführen ist. Die Methode zur Synthese der Membranen ist allgemein anwendbar und sollte in vielen anderen Systemen von Nutzen sein. Gegenwärtig untersuchen, wie sich die Größe der Nanokanäle auf die Gasdurchlässigkeit auswirkt.

Eingegangen am 7. September 1998 [Z12389]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 835–838

Stichwörter:

Membranen • Nanostrukturen • Polymere

- [1] Übersichten zur Morphologie von Diblock-Copolymeren: a) H. Hasegawa, T. Hashimoto in *Comprehensive Polymer Science*, 2nd Suppl. (Hrsg.: G. Allen, S. L. Aggarwal, S. Russo), Pergamon, London, **1996**, S. 497–539; b) A. K. Khandpur, S. Förster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796.
- [2] M. Shibayama, H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Kawai, *Macromolecules* **1992**, *25*, 274.
- [3] Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5408.
- [4] U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1051.
- [5] S. P. Gido, D. W. Schwark, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2636.
- [6] C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2171.
- [7] U. Krappe, R. Stadler, I. Voigt-Martin, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4558.
- [8] Y. Mogi, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5412.
- [9] Y. Matsushita, M. Tamura, I. Noda, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3680.
- [10] U. Breiner, U. Krappe, E. L. Thomas, R. Stadler, *Macromolecules* **1998**, *31*, 135.
- [11] J.-S. Lee, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1988**, *21*, 276.
- [12] T. Hashimoto, K. Tsutsumi, Y. Funaki, *Langmuir* **1997**, *13*, 6869.
- [13] G. Liu, J. Ding, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 69.
- [14] G. Liu, J. Ding, A. Guo, M. Herfort, D. Bazett-Jones, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1851.
- [15] J. Ding, G. Liu, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 537.
- [16] J. Ding, G. Liu, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6107.
- [17] F. Henselwood, G. Liu, *Macromolecules* **1997**, *30*, 488.
- [18] G. Liu, J. Ding, T. Hashimoto, K. Saijo, F. M. Winnik, S. Nigam, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [19] D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 3. Aufl., Elsevier Science, Amsterdam, **1990**.
- [20] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1989**.
- [21] Siehe z.B. I. N. Levine, *Physical Chemistry*, 4. Aufl., McGraw-Hill, New York, **1995**.

Dodecaindan (*t*Bu₃Si)₈In₁₂ – eine Verbindung mit einem In₁₂-Deltapolyeder-Gerüst**

Nils Wiberg,* Thomas Blank, Heinrich Nöth und Werner Ponikwar

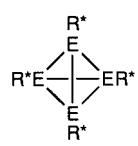
Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Wie wir kürzlich berichteten, führt die Thermolyse von Tetrasupersilyldialan R₂*Al–AIR₂* („Supersilyl“ R* = Tri-*tert*-butylsilyl) in Heptan bei 100 °C auf dem Wege über das

[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. T. Blank, Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. W. Ponikwar
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Fax: (+49) 89-5902-578
E-mail: Niw@anorg.chemie.uni-muenchen.de

[**] Verbindungen des Siliciums, 125. Mitteilung; Supersilylverbindungen der Triole, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 124. Mitteilung: N. Wiberg, H. Auer, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2869; 7. Mitteilung: Lit. [2].

bei Raumtemperatur metastabile Trisupersilyldialanyl $R_3^*Al_2$ zum rotvioletten Tetrasupersilyl-tetrahedro-tetraalan **1a**.^[1] In analoger Weise thermolysiert Trisupersilyldigallanyl $R_3^*Ga_2$ in Heptan bei 100 °C zum tiefvioletten Tetrasupersilyl-tetrahedro-tetragallan **1b**.^[2] Aus-

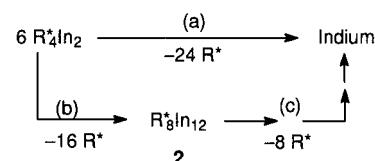


$R^* = SiBu_3$
1a: $E = Al$
1b: $E = Ga$
1c: $E = In$

gelöst werden die im Sinne von Gleichung (1) bzw. (2) erfolgenden Elementclustervergrößerungen durch thermische Dissoziationen von Element-Supersilyl-Bindungen, die im Falle des Digallans $R_2^*Ga—GaR_2^*$ so leicht erfolgen, daß bisher anstelle von $R_4^*Ga_2$ nur supersilylärmeres R_3^*Ga , isoliert werden konnte.^[3] Die gebildeten Supersilylradikale R^* dimerisieren ihrerseits rasch zu „Superdisilan“ $R^*—R^*$ [Gl. (3)], das bei 100 °C in Heptan langsam unter H-Aufnahme in „Supersilan“ $R^*—H$ übergeht.^[4]

$2R_4^*Al_2 \rightarrow R_4^*Al_4 + 4R^*$ (1)
 $2R_3^*Ga_2 \rightarrow R_4^*Ga_4 + 2R^*$ (2)
 $R^*—R^* \rightleftharpoons 2R^* (+ 2H \rightarrow 2R^*—H)$ (3)

In Fortführung unserer Studien gedachten wir, durch Thermolyse von Tetrasupersilyldiindan $R_2^*In—InR_2^*$ ^[5] auch Tetrasupersilyl-tetrahedro-tetraindan **1c** als weiteres Indatetrahedran neben zwei bisher bekannt gewordenen Tetraorganyl-tetrahedro-tetraindanen R_4In_4 ($R = C(SiMe_3)_3$, $C(SiMe_2Et)_3$)^[6] zu synthetisieren. Tatsächlich thermolysiert das betreffende Diindan, das vorteilhaft aus $InCl_3$ und R^*Na in THF erhalten wird (siehe *Experimentelles*), in siedendem Heptan (ca. 100 °C) nach 22 h vollständig zu Supersilan R^*H und einem indiumhaltigen Produkt. Aus der dunklen Reaktionslösung fallen bei Raumtemperatur nach Ersatz des Heptans durch Benzol im Laufe von Tagen schwarzviolette, wasser- und lufempfindliche, thermisch vergleichsweise stabile, in Heptan, Benzol oder Toluol selbst bei 100 °C nahezu unlösliche Kristalle aus, die nach röntgenstrukturanalytischen Studien^[7] überraschenderweise nicht aus **1c**, sondern aus Octasupersilyldodecaindan **2** bestehen. Somit erfolgt die Thermolyse des Diindans $R_4^*In_2$ bei 100 °C unter weitergehender Eliminierung von Supersilylradikalalen als die des Dialans $R_4^*Al_2$ oder die des Digallanyls $R_3^*Ga_2$, und es kommt demgemäß im ersten Falle zu einer ausgeprägteren Elementclustervergrößerung als in den letzten beiden Fällen. Mit anderen Worten, die thermische, letztendlich zu Indium führende Zersetzung des Diindans (Schema 1, Reaktion (a)) findet bei einer elementreicherem Clusterstufe ihren vorläufigen Abschluß (Schema 1, Reaktion (b)) als die des Dialans oder die des Digallanyls.



Schema 1. Thermische Clustervergrößerungen ausgehend von $R_4^*In_2$ ($R^* = SiBu_3$).

In Abbildung 1 ist die Struktur eines Moleküls **2** (Lokalsymmetrie etwa S_4) wiedergegeben, wobei übersichtlichkeitsshalber alle H-Atome weggelassen wurden. Hiernach liegt ein geschlossenes Polyedergerüst aus 20 Dreiecksflächen und 12 In-Atomen vor, das allerdings keine Kugelform wie etwa ikosaedrisch gebautes $B_{12}H_{12}^-$ aufweist,^[8] sondern einem langgestreckten Ellipsoid gleicht. Die vier In-Atome an den

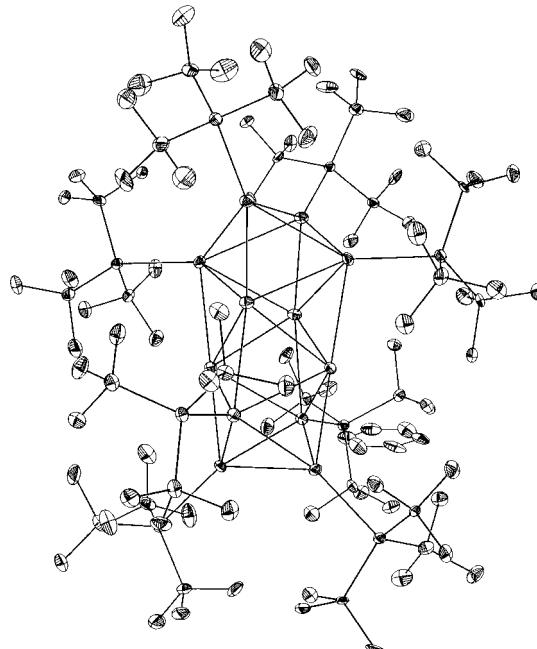


Abbildung 1. Ansicht der Struktur von $R_8^*In_{12}$ im Kristall (ORTEP-Darstellung, thermische Schwingungsellipsoide 25%, Wasserstoffatome übersichtlichkeitsshalber nicht gezeichnet).

Ellipsoidenden tragen jeweils eine und die vier In-Atome in der Ellipsoidmitte tragen keine Supersilylgruppe. Die vier kugelförmigen $SiBu_3$ -Reste am Ellipsoidende sind verzerrt-tetraedrisch gepackt. Hierin kommt die auf van-der-Waals-Wechselwirkungen zurückgehende^[4] Tendenz der Supersilylgruppen, sich in einer dichten Packung zusammenzulagern, zum Ausdruck. Ihr hat sich die Anordnung der In-Atome am In_{12} -Clusterende zu „fügen“. Die $SiBu_3$ -Reste wirken also hinsichtlich der vorliegenden Gestalt des In_{12} -Clusters, der als Ausschnitt aus elementarem Indium (verzerrt kubisch-dichteste Atompackung^[8, 9]) beschrieben werden kann, in gewissem Sinne strukturbestimmend. Der Längsdurchmesser des In_{12} -Clusters beträgt ca. 750 pm. Somit führt der Clusteraufbau im Zuge der Thermolyse (b) schon fast in den Bereich der nanostrukturierten Materialien, welcher dann im Zuge der bisher noch nicht untersuchten Thermolyse (c) (Schema 1) durchlaufen wird.

Einen besseren Einblick in die vorliegenden Strukturverhältnisse gewährt die in Abbildung 2 zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln wiedergegebene Darstellung des In_{12} -Polyeders, wobei übersichtlichkeitsshalber alle *tert*-Butylgruppen weggelassen wurden. Hiernach besteht der In_{12} -Cluster aus zwei verzerrt-oktaedrischen In_6 -Baueinheiten, die für sich genommen als *closo*-Verbindungen klassifiziert werden können.^[10] Also ist das Dodecaindan **2**

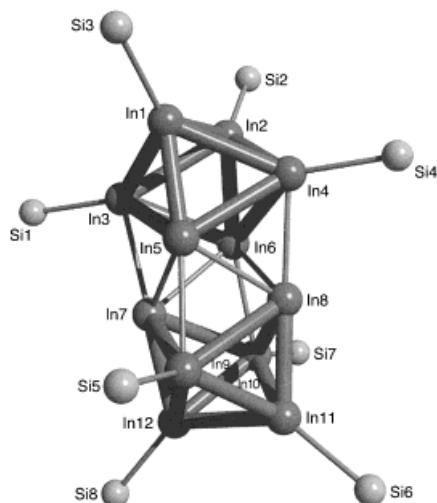


Abbildung 2. Ansicht der in zwei $R_8^*In_{12}$ im Kristall und verwendete Atomnumerierung (Lokalsymmetrie etwa S_4 ; SCHAKAL-Plot; Atome mit willkürlichen Radien; tBu -Gruppen übersichtlichkeitshalber nicht wiedergegeben). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] (wiedergegeben ist jeweils nur ein Abstand und Winkel eines Bindungs- und Winkelsatzes; allerdings gilt die zugrundegelegte S_4 -Symmetrie nur angenähert): $In1-In2$ 3.091(2), $In1-In3$ 2.948(1), $In1-In4$ 3.173(2), $In1-In5$ 2.814(2), $In3-In5$ 3.191(1) (die äquivalenten Abstände $In4-In6/In7-In10/In9-In12$ betragen 3.192(2)/3.267(1)/3.307(2)), $In3-In6$ 3.141(2), $In3-In7$ 3.037(2), $In5-In7$ 3.004(1), $In5-In8$ 3.009(1), $In5-In9$ 3.059(2), $In1-Si3$ 2.668(3), $In3-Si1$ 2.685(3), Si-C (Mittelwert) 1.94; $In5-In1-In3$ 67.21(3), $In5-In1-In2$ 94.41(3), $In3-In1-In4$ 93.40(5), $In3-In1-In2$ 64.06(3), $In5-In1-In4$ 62.49(3), $In2-In1-In4$ 55.81(3), $In1-In3-In7$ 111.63(4), $In1-In3-In6$ 90.82(4), $In7-In3-In5$ 57.62(3), $In7-In3-In2$ 109.25(4), $In5-In3-In2$ 85.37(4), $In7-In3-In6$ 58.32(3), $In1-In3-In5$ 54.38(3), $In6-In3-In5$ 68.73(4), $In1-In3-In2$ 60.13(4), $In1-In5-In7$ 116.62(4), $In7-In5-In8$ 72.42(4), $In7-In5-In9$ 61.59(3), $In1-In5-In4$ 64.41(3), $In1-In5-In8$ 121.77(4), $In1-In5-In9$ 173.68(4), $In8-In5-In9$ 64.07(3), $In7-In5-In4$ 109.27(4), $In8-In5-In4$ 59.06(4), $In1-In5-In3$ 58.41(3), $In8-In5-In3$ 107.68(4), $In4-In5-In3$ 89.87(4), $In9-In5-In4$ 121.84(4), $In7-In5-In3$ 58.61(4), $In9-In5-In3$ 118.73(4), $Si3-In1-In2$ 135.62(7), $Si1-In3-In1$ 136.22(8), C-Si-C (Mittelwert) 111.3.

als *conjuncto*-Indan zu beschreiben (vgl. hiermit den Borwasserstoff $B_{20}H_{16}$ ^[8]). Demnach erscheint es möglich, daß **2** aus dem Diindan $R_4^*In_2$ über ein zwischenzeitlich gebildetes Hexaindan $R_4^*In_6$ entsteht, das zum Dodecaindan **2** dimerisiert. Tatsächlich bildet sich unlösliches **2** gemäß dem oben Besprochenen aus einer zunächst im Reaktionsgemisch nachweisbaren löslichen Vorstufe, um deren Isolierung wir uns derzeit bemühen.^[11]

Die In-In-Abstände in **2** erstrecken sich von rund 2.80 bis 3.30 \AA . Sie sind im Mittel kleiner als die In-In-Bindungslängen im Indiummetall und größer als jene in anderen untersuchten niedrigwertigen ungeladenen Indiumverbindungen (Tabelle 1). Innerhalb der beiden In_6 -Cluster findet man vergleichsweise unterschiedliche In-In-Abstände; demgegenüber betragen die In-In-Abstände zwischen den beiden In_6 -Oktaedern übereinstimmend ca. 3.00 \AA . Die Si-In-Abstände sind mit rund 2.68 \AA etwas kleiner als jene im Diindan $R_4^*In_2$ (rund 2.78 \AA ^[5]), was darauf deutet, daß sich die Supersilylgruppen im Dodecaindan sterisch weniger behindern als im Diindan. In die gleiche Richtung weisen die Si-C-Abstände und die C-Si-C-Winkel der Supersilylgruppen, die mit durchschnittlich 1.94 \AA bzw. 111.3° im Normalbereich von 1.94–

Tabelle 1. Bindungslängen $d(\text{In-In})$ im Indiummetall und in einigen ungeladenen Indiumverbindungen ($Dsi = CH(SiMe_3)_2$, $Tsi = C(SiMe_3)_3$, $Tip = 2,4,6-iPr_3C_6H_2$, $R^* = SiBu_3$).

Verbindung	$d(\text{In-In}) [\text{\AA}]$	Lit.
In-Metall	3.252/3.377	[9]
Dsi_4In_2	2.828(1)	[12]
Tip_4In_2	2.775(2)	[13]
$R_4^*In_2$	2.922(1)	[5]
$(Tip_2In)_3In$	2.696(2)	[13]
Tsi_4In_4	3.002(1)	[6]
$R_8^*In_{12}$	2.80–3.30	diese Arbeit

1.95 \AA und 110–112° liegen^[4] (vgl. $R_4^*In_2$: 1.95 \AA und 109.7°^[5]).

Bisher existieren nur wenige donorfreie, ungeladene Molekülverbindungen mit Clustern aus Borhomologen (vgl. Lit. [5]). Im Falle des Indiums sind Diindane R_4In_2 mit In_2 -Gerüsten (vgl. unter anderem Lit. [5, 12, 13] und Tabelle 1), das Tetraindan (Tip_2In)₃In mit acyclischem In_3In -Gerüst (vgl. Lit. [13] und Tabelle 1) sowie Tetraindane R_4In_4 mit tetraedrischem In_4 -Gerüst (vgl. Lit. [6] und Tabelle 1) bekannt. In den Verbindungen (Cp^*In)₆ und ($Cp^{**}In$)₂ liegen nur sehr schwache In-In-Wechselwirkungen vor (vgl. Lit. [5]; $Cp^* = C_5Me_5$; $Cp^{**} = C_5(CH_2Ph)_5$). Mit *conjuncto*- $R_8^*In_{12}$ wird eine für Bor und seine Homologen bisher singuläre E_{12} -Polyederstruktur verwirklicht, die naturgemäß zur Suche nach Verbindungshomologen R_8E_{12} ($E = B, Al, Ga, Ti$) sowie nach anderen donor- und ladungsfreien polyedrischen Verbindungen $R_{\leq n}E_n$ der Borhomologen anregt.

Die Oberfläche des zentralen In_{12} -Clusters von $R_8^*In_{12}$ ist laut Kalottenmodell fast vollständig mit acht Supersilylgruppen überdeckt. Dieser Sachverhalt dürfte das Ergebnis der Thermolyse von $R_4^*In_2$ wesentlich mitbestimmen. Da entsprechende Ga_{12} - und Al_{12} -Polyeder wegen ihrer kleineren Oberfläche weniger Platz für acht Supersilylgruppen bieten, sollten Verbindungen des Typs $R_8^*Ga_{12}$ sowie $R_8^*Al_{12}$ thermolabiler als $R_8^*In_{12}$ oder nur mit räumlich weniger anspruchsvollen Substituenten wie iPr_3Si zugänglich sein.

Experimentelles

$R_4^*In_2$: Zu einer auf –78°C gekühlten Suspension von 0.778 g (3.50 mmol) $InCl_3$ in 30 mL THF tropft man 10.5 mmol $tBu_3SiNa(THF)_2$ in 10 mL THF. Die Reaktionsmischung wird anschließend 20 h bei –78°C gerührt. Im Zuge des langsamem Erwärmens auf Raumtemperatur wird die Lösung tiefviolett. Man röhrt nunmehr die Reaktionsmischung 5 h bei Raumtemperatur. Laut 1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) enthält die Lösung dann ausschließlich $R_4^*In_2$ und R^*-R^* im Molverhältnis 1:1 ($2InCl_3 + 6R^*Na \rightarrow R_4^*In_2 + R^*-R^* + 6NaCl$; Identifizierung der Produkte durch Vergleich mit authentischen Proben^[2, 5]). Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Ölumpenvakuum, Aufnahme des Rückstands in 80 mL Toluol, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) und Einengen des Filtrats auf 20 mL, kristallisieren aus der Lösung bei –23°C 1.12 g (1.09 mmol; 63%) tiefviolette $R_4^*In_2$ aus.^[5]

$R_8^*In_{12}$: Eine Lösung von 0.370 g (0.360 mmol) $R_4^*In_2$ in 45 mL Heptan wird 22 h unter Rückfluß erhitzt (ca. 100°C). Laut 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - und ^{29}Si -NMR-Spektren der Reaktionslösung ist nach Ersatz von Heptan durch C_6D_6 hiernach das Diindan vollständig zerstellt, und es bilden sich Supersilan tBu_3SiH (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[2]) sowie ein indium- und supersilylhaltiges Produkt (zwei Sorten unterschiedlicher $SiBu_3$ -Gruppen im Verhältnis 1:1; 1H -NMR: $\delta = 1.419$ und 1.271 (Flächenverhältnis ca. 1:1); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 33.72/25.47$ und 32.60/26.59 (jeweils CMe_3/CMe_3); ^{29}Si -NMR: $\delta = 64.2$ und 50.9). Nach

Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum, Aufnahme des Rückstands in 40 mL Benzol und Einengen der Lösung auf 10 mL kristallisieren aus der Lösung im Laufe von Tagen bei Raumtemperatur 0.05 g (0.02 mmol; ca. 30%) $R_8^*In_{12}$ aus. Zur Röntgenstrukturanalyse wurden Kristalle aus C_6D_6 geziichtet. Sie lösen sich in Heptan, Benzol oder Toluol weder bei Raumtemperatur noch bei 95 °C (keine NMR-Signale). Somit enthält die ursprüngliche Thermolyselösung offensichtlich nicht das Dodecaindan, sondern Vorstufen dieses Clusters, aus denen sich dann $R_8^*In_{12}$ bildet.

Eingegangen am 6. November 1998 [Z12627]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 839–841

Stichwörter:

Clusterverbindungen • Indium • Silicium

- [1] N. Wiberg, K. Amelunxen, T. Blank, H. Nöth, J. Knizek, *Organometallics* **1998**, *17*, 5431.
[2] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, H. Schwenk, *J. Organomet. Chem.* **1998**, im Druck.
[3] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schwenk, W. Kaim, A. Klein, T. Scheiring, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1213.
[4] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 217.
[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] W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C1; W. Uhl, A. Jantschak, W. Saak, M. Kaupp, R. Wartchow, *Organometallics* **1998**, *17*, 5009.
[7] Kristallstrukturanalyse von $R_8^*In_{12} \cdot C_6D_6$: Siemens-P4-Diffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, CCD-Flächendetektor, Kristallabmessungen $0.02 \times 0.3 \times 0.4$ mm³. Der Kristall wurde in Perfluoretheröl montiert, $T = 183(2)$ K, $C_{102}H_{216}D_6In_{12}Si_8$, $M_r = 3051.36$, schwarzviolette Plättchen, monoklin, $a = 18.329(7)$, $b = 32.02(2)$, $c = 22.454(8)$ Å, $\beta = 97.74(1)$ °, $V = 13059(10)$ Å³, $Z = 4$; Raumgruppe $P2_1/n$, $\rho_{ber.} = 1.552$ Mg m⁻³, $\mu = 2.185$ mm⁻¹, $F(000) = 6136$. Datensammlung: 2θ von 2.98 bis 49.42°, $-21 \leq h \leq 19$, $-37 \leq k \leq 37$, $-26 \leq l \leq 25$, 64586 Reflexe, davon 18449 unabhängige und 11876 beobachtete ($F > 4\sigma(F)$), semiempirische Absorptionskorrektur mit SADABS (max./min. Transmission 1.000/0.684), $R_1 = 0.0622$, $wR_2 = 0.1033$ ($F > 4\sigma(F)$), GOF(F^2) = 1.076; max. Restelektronendichte 1.098 e Å⁻³. Der Wichtungsfaktor ist $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0279 P)^2 + 53.5075 P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL, Ver.5). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. H-Atome auf berechneten Positionen eingeführt und nach einem Reitermodell und fixierten isotropen U_i -Werten in die Verfeinerung mit einbezogen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-112178“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
[8] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., DeGruyter, Berlin, **1995**.
[9] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, New York **1974**, S. 244.
[10] Sofern die vier R^*In -Gruppen je zwei Elektronen, die beiden In-Atome je drei Elektronen oder – wahrscheinlicher – nur je ein Elektron (inertes s-Elektronenpaar!) dem In_6 -Gerüst von **2** zur Verfügung stellen, errechnen sich $14 = 2n+2$ oder $8 = 2n - 2$ Gerüst-elektronen (n = Zahl der Gerüstatome). Nach den Skelettelektronen-Abzählregeln von Wade und Mingos^[8] ist dann $R_4^*In_6$ in ersterem Falle als *closo*-Verbindung (In_6 -Oktaeder), in letzterem Falle als zweifach-überkappte *closo*-Verbindung („*hypopräclos*-Verbindung; zweifach-überkappter In_4 -Tetraeder) zu klassifizieren.^[11] $R_4^*In_6$ kann als Supersilylderivat des um zwei Hydridionen ärmeren *closo*-Hexahydridohexainds $In_6H_6^{2-}$ beschrieben werden, das seinerseits ein Homologes des bekannten *closo*-Hexahydridohexaborats $B_6H_6^{2-}$ ^[8] ist.
[11] Mit $R_6^*In_8$ konnten wir kürzlich ein mit $R_4^*In_6$ hinsichtlich seiner Gerüstelektronenzahl^[10] verwandtes Indan in Substanz isolieren. Gemäß des röntgenstrukturanalytisch geklärten Aufbaus des vorliegenden In_8 -Clusters (zweifach überkapptes In_6 -Oktaeder) ist das Octaindan eher als *hypopräclos*-Verbindung im Sinne des in Lit. [10] Besprochenen zu klassifizieren: N. Wiberg, T. Blank, H. Schnöckel, A. Purath, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
[12] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 139.
[13] P. J. Brothers, K. Hübler, U. Hübler, B. C. Noll, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2355.