

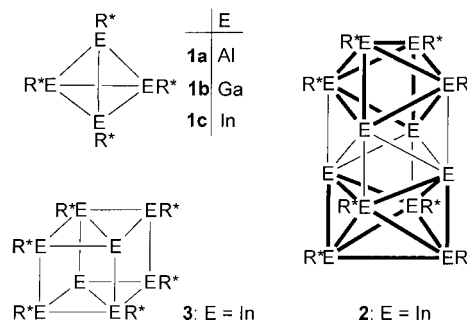
- J. Knölker, N. Foitzik, C. Gabler, R. Graf, *Synthesis* **1999**, 145; i) H.-J. Knölker, N. Foitzik, O. Schmitt, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3557.
- [4] Übersichten: I. Fleming, *Chemtracts: Org. Chem.* **1996**, 9, 1; K. Tamao in *Advances in Silicon Chemistry*, Vol. 3, JAI Press, Greenwich, CT, **1996**, S. 1; G. R. Jones, Y. Landais, *Tetrahedron* **1996**, 52, 7599.
- [5] H.-J. Knölker, G. Wanzl, *Synlett* **1995**, 378; H.-J. Knölker, P. G. Jones, G. Wanzl, *Synlett* **1998**, 613.
- [6] Übersichten: T.-L. Ho, *Tandem Organic Reactions*, Wiley, Chichester, **1992**; L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 131; L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115.
- [7] H.-J. Knölker, R. Graf, *Synlett* **1994**, 131.
- [8] H.-J. Knölker, G. Baum, R. Graf, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1612.
- [9] H.-J. Knölker, P. G. Jones, R. Graf, *Synlett* **1996**, 1155.
- [10] Y. Poirier, N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 1058.
- [11] Ausgewählte Daten von **3b**, **7** und **9**. **3b**: Farblose Kristalle, Schmp. 62 °C; <sup>13</sup>C-NMR und DEPT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.60 (CH), 10.80 (CH), 11.28 (CH), 11.52 (CH), 16.32 (CH), 18.40 (CH<sub>3</sub>), 18.55 (CH<sub>3</sub>), 18.78 (2 CH<sub>3</sub>), 18.85 (CH), 18.99 (2 CH<sub>3</sub>), 19.03 (2 CH<sub>3</sub>), 25.48 (CH<sub>3</sub>), 28.75 (CH<sub>3</sub>), 31.33 (CH<sub>2</sub>), 32.53 (CH<sub>2</sub>), 33.60 (CH<sub>2</sub>), 34.89 (C), 36.54 (CH<sub>2</sub>), 41.01 (CH<sub>2</sub>), 51.27 (C), 56.08 (C), 56.47 (CH), 111.44 (CH), 125.17 (CH), 125.34 (CH), 127.07 (CH), 127.51 (4 CH), 127.81 (CH), 128.65 (CH), 128.68 (CH), 134.50 (C), 134.96 (C), 135.37 (2 CH), 135.41 (2 CH), 139.68 (C), 144.97 (C), 148.17 (C); MS (140 °C): m/z (%): 658 [M<sup>+</sup>] (17), 615 (13), 468 (7), 425 (30), 191 (100), 149 (95), 121 (79); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>45</sub>H<sub>62</sub>Si<sub>2</sub>: C 82.00, H 9.48; gef.: C 81.97, H 9.62. – **7**: Farbloses Öl; <sup>13</sup>C-NMR und DEPT (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.09 (3 CH), 12.72 (CH), 19.27 (6 CH<sub>3</sub>), 21.86 (CH<sub>2</sub>), 23.88 (CH<sub>2</sub>), 25.95 (CH<sub>3</sub>), 26.86 (CH<sub>2</sub>), 28.26 (CH<sub>3</sub>), 33.21 (CH<sub>2</sub>), 36.13 (C), 37.55 (CH<sub>2</sub>), 40.50 (CH<sub>2</sub>), 45.53 (CH), 57.62 (C), 61.68 (C), 117.97 (CH), 122.81 (CH), 123.18 (CH), 125.87 (CH), 126.30 (CH), 144.85 (C), 150.68 (C), 151.35 (C); MS (50 °C): m/z (%): 434 [M<sup>+</sup>] (13), 391 (71), 278 (100), 195 (60). – **9**: Farblose Kristalle, Schmp. 64 °C; <sup>13</sup>C-NMR und DEPT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.14 (CH<sub>2</sub>), 21.89 (CH<sub>2</sub>), 23.89 (CH<sub>2</sub>), 25.89 (CH<sub>3</sub>), 26.88 (CH<sub>2</sub>), 28.22 (CH<sub>3</sub>), 31.10 (CH<sub>2</sub>), 35.35 (C), 37.82 (CH<sub>2</sub>), 37.93 (CH<sub>2</sub>), 46.31 (CH), 57.25 (C), 61.79 (C), 117.84 (CH), 122.72 (CH), 123.32 (CH), 125.83 (CH), 126.28 (CH), 144.86 (C), 150.72 (C), 151.45 (C); MS (55 °C): m/z (%): 278 [M<sup>+</sup>] (100), 263 (11), 207 (11), 195 (76); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>: C 90.59, H 9.41; gef.: C 90.23, H 9.21.
- [12] L. Fitjer, A. Kanschik, M. Majewski, *Tetrahedron* **1994**, 50, 10867; L. Fitjer, B. Rissom, A. Kanschik, E. Egert, *Tetrahedron* **1994**, 50, 10879.
- [13] Kristallstrukturanalysen: **6**: C<sub>39</sub>H<sub>66</sub>OSi<sub>2</sub>; M = 607.10 g mol<sup>-1</sup>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, λ = 0.71073 Å, a = 14.099(2), b = 20.267(3), c = 13.030(3) Å, β = 101.226(14)°, V = 3652.1(11) Å<sup>3</sup>, Z = 4, μ = 0.125 mm<sup>-1</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.104 g cm<sup>-3</sup>, T = 143(2) K, θ-Bereich: 3.11–25.01°; 6435 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung; R-Werte [I > 2σ(I)]: R<sub>1</sub> = 0.0563, wR<sub>2</sub> = 0.1209, maximale Restelektronendichte: 0.433 e Å<sup>-3</sup>. **9**: C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>; M = 278.42 g mol<sup>-1</sup>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, λ = 0.71073 Å, a = 13.523(2), b = 8.7046(8), c = 14.309(2) Å, β = 111.670(10)°, V = 1565.3(3) Å<sup>3</sup>, Z = 4, μ = 0.066 mm<sup>-1</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.181 g cm<sup>-3</sup>, T = 200(2) K, θ-Bereich: 3.72–25.94°; 2973 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung; R-Werte [I > 2σ(I)]: R<sub>1</sub> = 0.0373, wR<sub>2</sub> = 0.0979, maximale Restelektronendichte: 0.250 e Å<sup>-3</sup>. Alle Wasserstoffatome wurden durch Fourier-Differenz-Berechnung bestimmt und isotrop verfeinert. Programme: G. M. Sheldrick, SHELXS-86 (Göttingen, **1986**), SHELXL-93 (Göttingen, **1993**); E. Keller, SCHAKAL-97 (Freiburg im Breisgau, **1997**). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-116375 (**6**) und -132639 (**9**) 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).
- [14] I. Fleming, D. Marchi, S. K. Patel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 2518; H.-F. Chow, I. Fleming, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 397.

## Hexasupersilyloctaindan (tBu<sub>3</sub>Si)<sub>6</sub>In<sub>8</sub> – eine Verbindung mit einem neuartigen In<sub>8</sub>-Clustergerüst\*\*

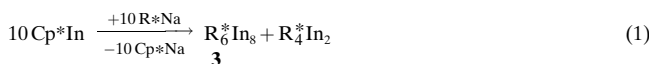
Nils Wiberg,\* Thomas Blank, Andreas Purath, Gregor Stößer und Hansgeorg Schnöckel\*

Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet

Wie wir kürzlich mitteilten,<sup>[1]</sup> verwandeln sich Tetrasupersilyldialan R<sup>\*</sup>Al<sub>2</sub> und Trisupersilyldigallanyl R<sup>\*</sup>Ga<sub>2</sub> (ein bei Raumtemperatur metastabiles Folgeprodukt des Digallans R<sup>\*</sup>Ga<sub>2</sub>) in Heptan bei 100 °C in Tetrasupersilyl-tetrahydro-tetraalan **1a** bzw. -tetragallan **1b**, wogegen die Thermolyse von Tetrasupersilyldiindan R<sup>\*</sup>In<sub>2</sub> in Heptan bei 100 °C nicht das analoge Tetraindan **1c**, sondern Octasupersilyldodecaindan **2** liefert (R<sup>\*</sup> = Supersilyl = Tri-tert-butylsilyl).



In Fortführung unserer Bemühungen zur Synthese von **1c** versuchten wir, R<sup>\*</sup>In bei tiefen Temperaturen zu erzeugen in der Hoffnung, daß es unter diesen Bedingungen tetramerisieren würde. Dazu setzten wir Pentamethylcyclopentadienylindium Cp<sup>\*</sup>In mit Supersilylnatrium R<sup>\*</sup>Na in Pentan bei –78 °C um (Cp<sup>\*</sup> = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). Aus der nach zwei Tagen auf Raumtemperatur erwärmten, nunmehr dunkelgrünen Lösung erhielten wir – nach Ersatz des Lösungsmittels Pentan durch Benzol – schwarzgrüne Kristalle, die laut Röntgenstrukturanalyse<sup>[2]</sup> wiederum keine Tetraedranmoleküle **1c**, sondern Hexasupersilyloctaindan-Moleküle **3** enthielten. Letztere



[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. T. Blank  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), D-81377 München  
Fax: (+49) 89-2180-7456/-7458  
E-mail: Niw@cup.uni-muenchen.de

Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. A. Purath,  
Dipl.-Chem. G. Stößer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Verbindungen des Siliciums, 129. Mitteilung; Supersilylverbindungen der Triele, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. E. Baum für die Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse. – 128. Mitteilung: N. Wiberg, H.-W. Lerner, S. Wagner, H. Nöth, T. Seifert, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, im Druck; 8. Mitteilung: Lit. [1].

entstehen neben Diindan  $R_4^*In_2$ , was für eine Reaktion gemäß Gleichung (1) spricht.

Die Verbindung **3** ist vergleichsweise oxidations- und hydrolyseempfindlich. Ihre Lösungen sind unter Lichtabschluß bis 100 °C thermostabil, neigen aber an Licht bereits bei Raumtemperatur zur Abscheidung von Indiumspiegeln an der Gefäßwand. NMR-Spektren der Verbindung in  $C_6D_6$  weisen auf das Vorhandensein von nur einer Sorte Supersilylgruppen hin.<sup>[3]</sup>

Wirklichkeitsgetreuer als Formel **3** gibt Abbildung 1 den Bau von  $R_6^*In_8$  im Kristall wieder. Die durch durchgezogene Linien symbolisierten In-In-Abstände erstrecken sich – wie im Fall des Dodecaindans **2**<sup>[1]</sup> – von 2.77 bis 3.30 Å. Sie sind

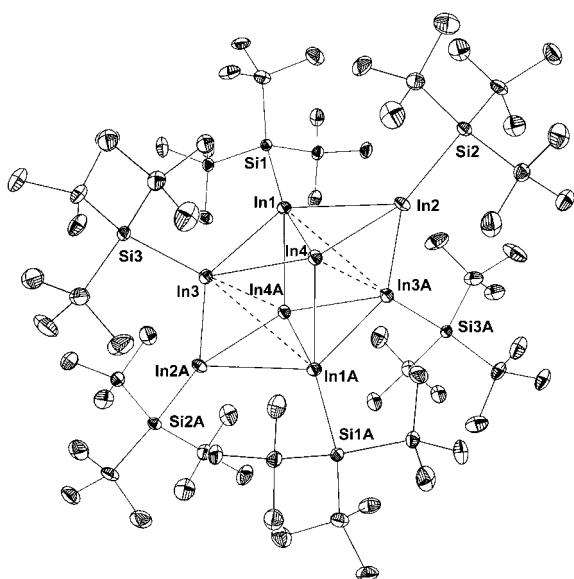


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall (ORTEP; die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die H-Atome wurden zur besseren Übersicht nicht gezeichnet). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: In1–In2 3.303(1), In1–In3 3.104(1), In1–In4 3.041(1), In1–In4A 2.957(1), In1–In3A 3.565(1), In1–In1A 4.497(1), In2–In3A 2.770(1), In2–In4 2.835(1), In3–In4 2.910(1), In3–In2A 2.770(1), In3–In4A 3.413(1), In4–In1A 2.957(1), In4–In4A 3.971(1), In1–Si1 3.163(1), In2–Si2 2.615(1), In3–Si3 2.665(2), Si–C (Mittelwert) 1.948; In4A–In1–In4 82.90(3), In4A–In1–In3 68.50(2), In4–In1–In3 56.52(2), In4A–In1–In2 98.68(2), In4–In1–In2 52.89(1), In3–In1–In2 109.28(2), In3A–In2–In4 75.01(2), In3A–In2–In1 71.27(2), In4–In2–In1 58.82(2), In2A–In3–In4 113.62(2), In2A–In3–In1 105.68(2), In4–In3–In1 60.66(2), In2–In4–In3 130.91(2), In2–In4–In1A 107.97(2), In3–In4–In1A 74.83(2), In2–In4–In1 68.29(2), In3–In4–In1 62.82(1), In1A–In4–In1 97.10(3), Si1–In1–In4A 115.15(4), Si1–In1–In4 161.78(3), Si1–In1–In3 130.48(3), Si1–In1–In2 118.11(3), Si2–In2–In3A 153.47(4), Si2–In2–In4 119.35(4), Si2–In2–In1 134.89(4), Si3–In3–In2A 126.55(4), Si3–In3–In4 110.75(3), Si3–In3–In1 121.46(4), C–Si–C (Mittelwert) 111.5.

damit im Mittel kleiner als die In-In-Abstände in elementarem Indium (3.25–3.38 Å<sup>[1]</sup>), ähneln aber denen in anderen strukturell charakterisierten niederwertigen ungeladenen Indiumverbindungen mit In<sub>2</sub>- und In<sub>4</sub>-Clustergerüsten (vgl. Lit. [1]). Die in Abbildung 1 durch gestrichelte Linien symbolisierten In-In-Abstände liegen im Bereich von 3.41 bis 3.56 Å und sind damit zwar schwächere, doch sicherlich noch zu berücksichtigende bindende In-In-Kontakte. Alle verbleibenden In-In-Abstände sind  $\geq 4$  Å, was Wechselwirkungen

zwischen den betreffenden Atomen ausschließt. Die In-Si-Abstände entsprechen mit rund 2.65 Å jenen in **2** (im Mittel 2.68 Å<sup>[1]</sup>). Sie sind kleiner als die im Diindan  $R_4^*In_2$  (rund 2.78 Å<sup>[4]</sup>), was für eine deutlich geringere sterische Wechselwirkung zwischen den Supersilylgruppen in **3** spricht. In die gleiche Richtung weisen die Si-C-Abstände und die C-Si-C-Winkel der Supersilylgruppen, die mit durchschnittlich 1.948 Å bzw. 111.5° im Normalbereich von 1.94–1.95 Å bzw. 110–112° liegen<sup>[5]</sup> (vgl.  $R_4^*In_2$ : 1.95 Å, 109.7°<sup>[4]</sup>).

Abbildung 1 ist des weiteren zu entnehmen, daß die acht In-Atome in **3** einen in Richtung einer Raumdiagonalen gestreckten Würfel (lokale Symmetrie des In<sub>8</sub>-Clusters:  $C_i$ ; bezüglich der Längen der vier Raumdiagonalen des Clusters siehe Tabelle 1) und die sechs Supersilylgruppen ein verzerrtes Oktaeder bilden. Dabei umgeben diese Gruppen den Indiumcluster als breiter Gürtel, wie am Kalottenmodell in Abbildung 2 deutlich wird, und die supersilylfreien In-Atome sind in den Gürtelöffnungen oben und unten zu finden.

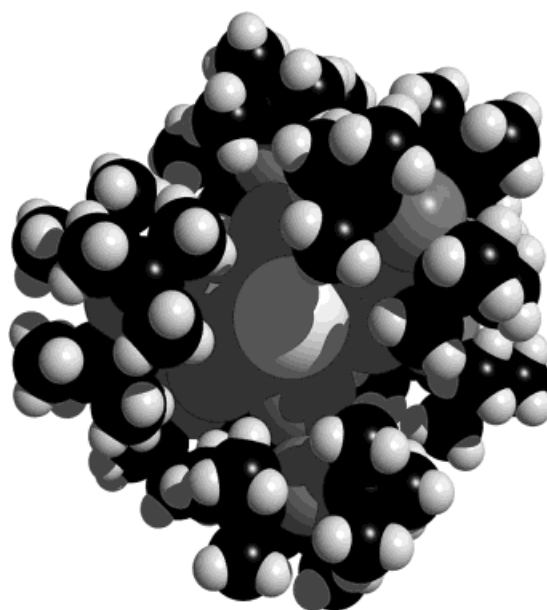


Abbildung 2. Kalottenmodell des Octaindans **3**; „nackte“ In-Atome: weiß; mit R\* verknüpfte In-Atome: grau.

Die Verbindung  $R_6^*In_8$  **3** weist nach  $R_8^*In_{12}$  **2** einen weiteren für Bor und seine Homologen singulären Clusterbau auf. Das als *conjuncto*-Indan zu beschreibende Dodecaindan besteht gemäß Formelbild **2** aus zwei  $R_4^*In_6$ -Clustern mit verzerrten In<sub>6</sub>-Oktaedergerüsten. Leider ließ sich ein solcher In<sub>6</sub>-Cluster bisher noch nicht in Substanz isolieren. Mit  $R_6^*In_8$  konnte aber nunmehr ein damit verwandtes Indan erhalten werden.<sup>[6]</sup> Sofern die sechs R\*In-Gruppen in **3** je zwei Elektronen und die zwei „nackten“ In-Atome je ein Elektron dem In<sub>8</sub>-Gerüst zur Verfügung stellen, errechnen sich  $14 = 2n - 2$  Gerüstelektronen ( $n$  = Zahl der Gerüst-atome; bei der Zählung wurde berücksichtigt, daß von jedem Clusteratom zwei Elektronen als Bindung zu einem Liganden oder als freies Elektronenpaar genutzt werden). Nach den Skelettelektronen-Abzählregeln von Wade<sup>[7]</sup> und Mingos<sup>[8]</sup> ist **3** damit als zweifach überdachte *closo*-Verbindung („*hypopräcloso*-Verbindung“) zu klassifizieren, ihr Gerüst wäre also ein zweifach überdach-

tes Oktaeder. Die experimentell ermittelte Struktur (Abbildung 1; Berücksichtigung der durchgezogenen und der gestrichelten Linien) entspricht dieser Beschreibung.<sup>[9]</sup>

Die Interpretation der Struktur als  $R_4^*In_6$ -Oktaeder, dessen Elektronenmangel durch eine zweifache Überdachung mit  $R^*In$ -Resten behoben wird, stützen auch Dichtefunktionalrechnungen (Tabelle 1).<sup>[10, 11]</sup> Die überdachenden Gruppen  $R^*In_2/R^*In_2A$  haben den größten Abstand voneinander, und

Tabelle 1. Mit Dichtefunktionalmethoden berechnete In-In-Abstände [ $\text{\AA}$ ] in  $(H_3Si)_6In_8$  und  $(tBu_3Si)_6In_8$  sowie röntgenographisch ermittelte In-In-Abstände [ $\text{\AA}$ ] in  $(tBu_3Si)_6In_8$ . Die Numerierung der In-Atome entspricht der in Abbildung 1.

[a]		$(H_3Si)_6In_8$ ber.		$(tBu_3Si)_6In_8$ ber.		$(tBu_3Si)_6In_8$ gef.
I	In2-In2A	6.59	In2-In2A	7.05	In2-In2A	6.75
II	In4-In4A	5.42	In3-In3A	5.04	In3-In3A	4.95
III	In1-In1A	4.34	In1-In1A	4.52	In1-In1A	4.50
III	In3-In3A	4.32	In4-In4A	4.10	In4-In4A	3.57
IV	In1-In3	3.20	In1-In4	3.11	In1-In4	3.04
IV	In1-In3A	2.92	In1-In4A	3.00	In1-In4A	2.96

[a] In-In-Abstandsarten: I = zwischen den überdachenden Atomen; II = zwischen den an den Oktaederspitzen befindlichen Atomen; III = zwischen sich an der Oktaederbasis gegenüberliegenden Atomen; IV = zwischen eine Kante der Oktaederbasis bildenden Atomen.

das verbleibende  $R_4^*In_6$ -Oktaeder ist ebenfalls gestreckt:  $R^*In_1/In_4/R^*In_1A/In_4A$  bilden die Ecken der – fast quadratischen – Basis und  $R^*In_3/R^*In_3A$  die Spitzen des Oktaeders. Die Gegenüberstellung von berechneten und experimentell ermittelten Abständen in Tabelle 1 belegt die gute Übereinstimmung trotz der verwendeten Vereinfachung (z. B. ECP-Basissätze).

Für das sterisch weniger überladene Octaindan  $(H_3Si)_6In_8$  errechnet sich eine etwas andere Geometrie (siehe Tabelle 1): Die am weitesten voneinander entfernten, also die Kappen bildenden Reste sind zwar identisch ( $In_2/In_2A$ ), und das verbleibende  $(H_3Si)_4In_6$ -Oktaeder ist ebenfalls gestreckt, aber diesmal mit den silylgruppenfreien  $In_4/In_4A$  an den Oktaederspitzen und  $(H_3Si)In_1/(H_3Si)In_3/(H_3Si)In_1A/(H_3Si)In_3A$  an den Ecken der – fast quadratischen – Basis. Evident nimmt  $(H_3Si)_6In_8$  die elektronisch günstigste,  $R_6^*In_8$  die sterisch günstigste Geometrie an, wobei die in Abbildung 2 sichtbaren silylgruppenfreien In-Atome in zweiten Falle etwas tiefer, in ersten weniger tief in die erwähnten „Gürtelöffnungen“ eintauchen. Nur unter erheblichem Energieaufwand lassen sich – laut ab-initio-Rechnung – die „nackten“ In-Atome im Sinne einer Formulierung  $(In^+)_2In_6R_6^{2-}$  ( $R = SiH_3, SiR_3$ ) aus den Gürtelöffnungen herausziehen.

Die Populationsanalyse ergab, daß die zwölf Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen auf den Dreiecksflächen sowohl in  $(H_3Si)_6In_8$  als auch in  $R_6^*In_8$  ziemlich gleichmäßig zur Stabilisierung der  $In_8$ -Cluster beitragen. Die acht In-Atome sind annähernd neutral.

Abschließend sei noch angemerkt, daß unter den Trielen und Tetrelen zwar tetrasupersilylierte Tetrahedrane  $R_4^*E_4$  der Elemente Al und Ga<sup>[1]</sup> bzw. Si und Ge<sup>[12]</sup> als stabile Endprodukte zugänglich sind, nicht aber die analogen  $In_4$ - bzw.  $Sn_4$ -Cluster.<sup>[12]</sup> Hier entstehen vielmehr größere Cluster, was

vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß diese  $E_4$ -Tetraeder von vier Supersilylgruppen nicht mehr vollständig bedeckt werden und daher zu größeren Elementclustern bei gleichzeitiger Verringerung der Clusterspannungsenergie reagieren.

### Experimentelles

Zu einer auf  $-120^\circ\text{C}$  gekühlten, hellgelben Suspension von 0.208 g (0.832 mmol)  $Cp^*In$  in 20 mL Pentan wurde innerhalb von 3 h eine Lösung von 0.182 g (0.818 mmol)  $tBu_3SiNa$  in 20 mL Pentan getropft. Die nunmehr dunkelbraune Suspension wurde 48 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, wobei sie eine dunkelgrüne Farbe annahm. Laut NMR-Spektrum enthielt die auf Raumtemperatur erwärmte dunkelgrüne Lösung nach Austausch des Lösungsmittels Pentan gegen  $C_6D_6$  neben geringen Mengen  $tBu_3SiH$  (Hydrolyseprodukt von  $tBu_3SiNa$ ; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe<sup>[5]</sup>)  $R_2^*In-InR_2^*$  (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe<sup>[4]</sup>) und **3** in einem Molverhältnis von ca. 1:1. Nach Abfiltrieren unlöslicher Produkte ( $Cp^*Na$ ) von der ursprünglichen Pentanlösung, Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ( $tBu_3SiH$ , Pentan) und Lösen des dunkelgrünen Rückstands in 10 mL Benzol kristallisierten im Laufe von 7 d bei Raumtemperatur 0.072 g (0.034 mmol, 32 %) **3** in dunkelgrünen Quadern aus.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS intern):  $\delta = 1.362$  (s; 6  $SiR_3$ );  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS intern):  $\delta = 29.29/33.09$  (18  $CMe_3/18 CMe_3$ );  $^{29}Si$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS extern):  $\delta = 80.95$  (6  $SiR_3$ ).

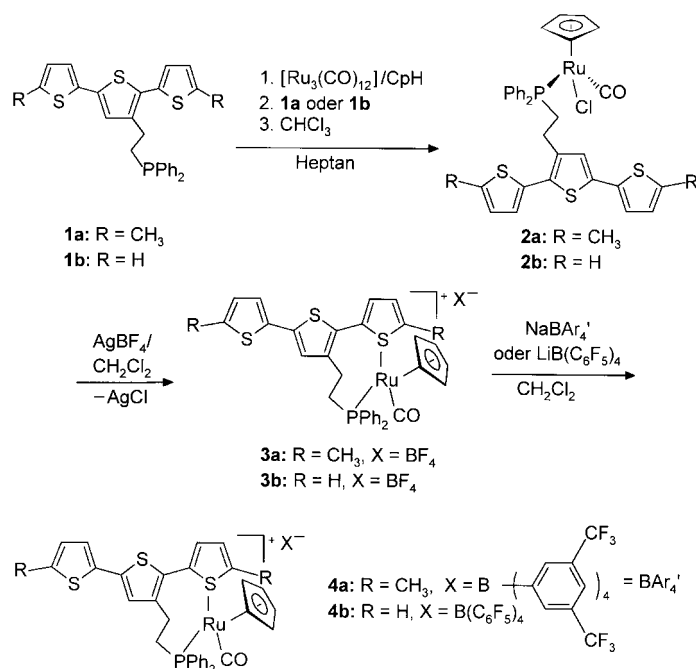
Eingegangen am 19. April 1999 [Z13289]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2563–2565

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Clusterverbindungen • Indium • Silicium • Strukturauflärung

- [1] N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikvar, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 839, zit. Lit.
- [2] Kristallstrukturanalyse von **3**: STOE-IPDS-Diffraktometer,  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung, Meßtemperatur 200(2) K. Der Kristall wurde in Perfluorpolyether montiert. Kristallabmessungen:  $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  mit  $a = 24.657(5)$ ,  $b = 16.648(3)$ ,  $c = 27.798(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 115.50(3)^\circ$ ,  $V = 10299(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.465 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 1.863 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta = 3.84 - 51.84^\circ$ ,  $-30 \leq h \leq 30$ ,  $-20 \leq k \leq 20$ ,  $-34 \leq l \leq 33$ , 9911 gemessene Reflexe, davon 9911 unabhängig; 6929 mit  $I > 4\sigma(I_0)$  in der Verfeinerung berücksichtigt, numerische Absorptionskorrektur durch lokales Skalieren (Transmission: max. 0.8202, min. 0.6404),  $R1 = 0.0293$ ,  $wR2 = 0.0881$ , GOOF 0.916, keine Restraints, 469 Parameter, Restelektronendichte: max. 1.218, min.  $-0.728 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  für alle beobachteten Reflexe verfeinert (Strukturlösung mit SHELXS 94, Verfeinerung mit SHELXL 93). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-114210“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB211EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [3] Aus der Strukturformel folgen für die in organischen Medien bei Raumtemperatur nur wenig, bei tieferen Temperaturen fast nicht lösliche Verbindung mehrere Sorten von Supersilylgruppen. Möglicherweise verhält sich **3** also in Lösung fluktuierend.
- [4] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 65.
- [5] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 217.
- [6] Über den Mechanismus der Bildung von **3** aus  $Cp^*In$  und  $R^*Na$  in Pentan läßt sich nichts Endgültiges sagen. Es wird wohl zunächst der  $Cp^*$ -Rest durch eine Supersilylgruppe ersetzt, wobei  $R^*In$  und  $NaCp^*$  entstehen. Das monomere Supersilylindium könnte dann über  $R_2^*In_2$  in das Tetrahedran  $R_4^*In_4$  **1c** übergehen und dieses unter Eliminierung von Supersilylgruppen zum Octaindan  $R_6^*In_8$  **3** dimerisieren. Die eliminierten Supersilylgruppen könnten mit  $R^*In$  zum Indanyl  $R_2^*In$  abreagieren und dieses das Diindan  $R_4^*In_2$  liefern.

- [7] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1; vgl. auch R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446, sowie R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67.
- [8] D. M. P. Mingos, *Nature* **1972**, *236*, 99; D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311; siehe auch M. McPartlin, *Polyhedron* **1984**, *3*, 1279.
- [9]  $R_6^*In_8$  **3** kann hiernach nicht als um zwei Hydrid-Ionen ärmeres Supersilylderivat des *closo*-Indats  $In_8H_6^{2-}$ , eines Homologen des isolierbaren *closo*-Borats  $B_8H_8^{2-}$ , beschrieben werden.
- [10] Turbomole-Programmpaket: E. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283; SVP-Basisätze: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *Z. Phys. Chem.* **1992**, *97*, 2751.
- [11] Die sehr rechenintensiven Untersuchungen (230 Atome!) konnten weder durch Symmetrie-Restriktionen (z.B.  $D_{3d}$ ) noch durch Verwendung kleinerer Liganden (Übergang zu  $In_8H_6$ ) verkürzt werden (im zweiten Fall ergeben sich Strukturen mit H-Brücken).
- [12] N. Wiberg, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1103, zit. Lit.



Schema 1. Schematische Darstellung der Synthese der Metallkomplexe **4a,b**. Cp = Cyclopentadienyl.

## Redoxschaltbare semilabile Terthienyl-liganden: polymere Übergangsmetallkomplexe mit elektrochemisch einstellbarer oder schaltbarer Koordinationssphäre?\*

Dana A. Weinberger, Thomas B. Higgins,  
Chad A. Mirkin,\* Louise M. Liable-Sands und  
Arnold L. Rheingold

Wir berichten hier über Synthese und Charakterisierung der ersten Übergangsmetallkomplexe (**4a,b**), die die redoxschaltbaren semilabilen Terthienylliganden **1a,b** enthalten (Schema 1). Diese Liganden wurden so entworfen, daß sie verschiedene Schlüsseleigenschaften aufweisen. Zum einen sind sie bei einer  $\kappa^2$ -artigen Bindung an  $Ru^{II}$ -Zentren über ihre Phosphan- und Terthienyleinheiten semilabil.<sup>[1]</sup> Zweitens läßt sich die redoxaktive Terthienylgruppe von **4b** bei einem Oxidationspotential, das unterhalb desjenigen der  $Ru^{II}$ -Zentren liegt, elektrochemisch polymerisieren, so daß ein elektroaktiver Film von Poly-**4b** gebildet werden kann, bei dem die Metallzentren noch intakt sind. Polymere auf Terthienylbasis lassen sich reversibel oxidieren und bieten so die

Möglichkeit, die Bindungskonstante des polymeren Liganden in Poly-**4b** gegenüber den Übergangsmetallzentren, die entlang seines Thienylrückgrats angeordnet sind, elektrochemisch zu steuern. Andere Arbeitsgruppen haben zwar bereits Metallzentren auf das Rückgrat von vorgeformten leitfähigen Polymeren aufgefropft, so daß substitutionsinerte Verknüpfungen gebildet wurden,<sup>[2a,b]</sup> oder metallhaltige Monomere polymerisiert,<sup>[2c-h]</sup> jedoch ist **4b** das erste isolierbare, polymerisierbare Monomer, das sich für die Bildung eines polymeren Metall-Ligand-Komplexes mit einem elektrochemisch kontrollierbaren Koordinationszentrum eignet. Obwohl das Konzept des „redoxschaltbaren semilabilen Liganden“ (redox-switchable hemilabile ligand, RHL) für eine elektrochemische Steuerung der Übergangsmetallreaktivität mittlerweile seinen festen Platz in der Chemie hat,<sup>[3]</sup> haben sich frühere Untersuchungen fast ausschließlich auf Metallocen-Einheiten als redoxaktive Gruppe, die eine Kontrolle über die Ligandenlabilität ermöglicht, konzentriert. Poly-**4b** und der nicht-polymerisierbare methylosubstituierte Modellkomplex **4a** bieten daher einen Zugang zu einer neuen Klasse von RHLs auf Terthienylbasis und eine erste Gelegenheit, diese Klasse von Liganden im Kontext eines leitfähigen Polymers zu untersuchen.

Die Komplexe **2a,b** wurden aus den neuen Liganden **1a,b** durch eine Modifikation von in der Literatur beschriebenen Methoden<sup>[4]</sup> für die Synthese analoger, isoelektronischer Komplexe hergestellt (siehe Hintergrundinformationen) (Schema 1). Die Verbindungen **3a,b** wurden durch Umsetzen von **2a,b** mit  $AgBF_4$  in Dichlormethan unter Rühren bei Raumtemperatur hergestellt. Die  $B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4$ - und  $B(C_6F_5)_4$ -Salze **4a,b** wurden aus **3a,b** durch Metathese mit geeigneten Alkalimetallsalzen erhalten (Schema 1). Jedes der beiden Salze hat andere Vorteile hinsichtlich Kristallisation, Löslichkeit oder Spektroelektrochemie; in der Verwendung

[\*] Prof. C. A. Mirkin, D. A. Weinberger, Dr. T. B. Higgins  
Department of Chemistry  
Northwestern University  
2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208 (USA)  
Fax: (+1) 847-491-7713  
E-mail: camirkin@chem.nwu.edu

L. M. Liable-Sands, Prof. A. L. Rheingold  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Delaware  
Newark, DE 19716 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF; CHE-9625391) gefördert. Die University of Delaware dankt der NSF für finanzielle Unterstützung beim Kauf eines Diffraktometers mit CCD-Detektor (CHE-9628768).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder vom Autor anzufordern.