

Journal of Organometallic Chemistry, 440 (1992) 263–275
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22862

Synthese und Charakterisierung von ${}^1\text{Pr}_2\text{InF}$ und $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][{}^1\text{Pr}_2\text{InCl}_2]$. Die Kristallstrukturen von $[{}^1\text{Pr}_2\text{InCl}]_\infty$ und $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][{}^1\text{Pr}_2\text{InCl}_2]$

Bernhard Neumüller, Frank Gahlmann, Michael Schäfer und Sylvia Magull

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

(Eingegangen den 10. April 1992)

Abstract

The reaction of ${}^1\text{Pr}_2\text{InCl}$ (1) with KF and 15-crown-5 in acetonitrile at room temperature leads to the toluene-soluble crown ether salt $[\text{K}(15\text{-crown-5})_2][{}^1\text{Pr}_2\text{InCl}_2]$ (2) and to the MeCN-soluble diorganoindium fluoride ${}^1\text{Pr}_2\text{InF}$ (3). Pure 3 can be isolated, when the reaction is carried out with KF but without crown ether at -15°C . Crystals of 1 and 2, suitable for X-ray structure determinations, were obtained when 1 and 2 were recrystallized from toluene. 1 exists as infinite chains of the monomeric unit ${}^1\text{Pr}_2\text{InCl}$, while the unit cell of 2 contains separate ions.

Zusammenfassung

Die Reaktion von ${}^1\text{Pr}_2\text{InCl}$ (1) mit KF und 15-Krone-5 in Acetonitril bei Raumtemperatur liefert das in Toluol lösliche Kronenethersalz $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][{}^1\text{Pr}_2\text{InCl}_2]$ (2) und das in MeCN lösliche Diorganoindiumfluorid ${}^1\text{Pr}_2\text{InF}$ (3). Reines 3 kann erhalten werden, wenn die Umsetzung ohne Kronenether mit KF bei -15°C durchgeführt wird. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 1 und 2 können durch Umkristallisieren aus Toluol isoliert werden. 1 besteht dabei aus unendlichen Ketten der monomeren Einheit ${}^1\text{Pr}_2\text{InCl}$, während die Elementarzelle von 2 isolierte Ionen enthält.

Einleitung

Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung von R_2InF ($\text{R} = \text{PhCH}_2$; Mes) mittels der Fluorierung von Triorganoindanen mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ [1] (Mes = 2, 4, 6-Trimethylphenyl). Unter ähnlichen Bedingungen lassen sich auch die Diorganogalliumfluoride R_2GaF ($\text{R} = {}^i\text{Pr}$; PhCH_2 ; Mes) synthetisieren [2]. Versuche, ${}^1\text{Pr}_2\text{InF}$ auf diesem Wege herzustellen, scheiterten an der Folgereaktion von ${}^1\text{Pr}_2\text{InF}$ mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ zu $[{}^1\text{Pr}_2\text{In}(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$ [1]. Über unsere Versuche, KF und CsF für Fluorierungen zum Einsatz zu bringen, berichten wir in dieser Arbeit.

Correspondence to: Dr. B. Neumüller.

Tabelle 1

Auszug aus den EI-Massenspektren von **2** und **3**

Verbindung	<i>m/z</i>	rel. Int. (%)	Fragment
2	429	5.06	(¹ Pr ₃ In ₂ Cl ₂) ⁺
	343	2.25	(¹ PrIn ₂ Cl ₂) ⁺
	265	7.61	(In ₂ Cl) ⁺
	201	45.38	(¹ Pr ₂ In) ⁺
	177	5.14	(C ₁₀ H ₂₀ O ₅ -C ₂ H ₃ O) ⁺
	150	10.57	(InCl) ⁺
	133	35.83	(C ₆ H ₁₃ O ₃) ⁺
	115	44.07	In ⁺
	89	78.30	(C ₄ H ₉ O ₂) ⁺
	45	100	(C ₂ H ₅ O) ⁺
	3	617	55.01
531		35.44	(¹ Pr ₃ In ₃ F ₃) ⁺
445		25.07	(¹ PrIn ₃ F ₃) ⁺
397		26.78	(¹ Pr ₃ In ₂ F ₂) ⁺
249		47.24	(In ₂ F) ⁺
201		21.04	(¹ Pr ₂ In) ⁺
134		7.72	(InF) ⁺
115		50.84	In ⁺
43		100	(¹ Pr) ⁺

Im Schwingungsspektrum sollten die ¹Pr₂InCl₂⁻-Ionen unter Annahme einer lokalen C_{2v}-Symmetrie für die Cl₂InC₂-Struktureinheiten je zwei Banden (2 asymmetrische und 2 symmetrische Valenzschwingungen) erzeugen [17]. Die IR-Spektren zeigen daher auch vier Banden bei 461 und 450 cm⁻¹ (ν_{as} und ν_s InC₂) bzw. 270 und 262 cm⁻¹ (ν_{as} und ν_s InCl₂) (vgl. Tabelle 2), d.h. im typischen Bereich von In-C- und In-Cl-Streckschwingungen [18]. Die Emissionen der RE-Spektren sind dagegen breit und unstrukturiert. Das IR-Spektrum von **3** liefert eine breite In-F-Valenzschwingungsbande bei 386 cm⁻¹, während die entsprechende Emission im RE-Spektrum, vermutlich wegen der hohen Polarität der In-F-Bindung, nicht beobachtet wird.

Kristallstrukturanalyse von [¹Pr₂InCl]_∞ (**1**)

Tabelle 3 enthält einen Vergleich von Atomabständen in In-organischen Verbindungen. In Tabelle 4 sind die Daten zur Kristallstrukturanalyse von **1** und **2**

Tabelle 2

Ausgewählte IR- und RE-Daten der Verbindungen **2** und **3** (cm⁻¹)

Verb.	ν(In-X)		ν(In-C)	
	IR	RE	IR	RE
2	270 m, ν _{as} (InCl ₂)	259 m, br	461 m, ν _{as} (InC ₂)	464 m, br
	262 m, ν _s (InCl ₂)		450 m, ν _s (InC ₂)	
3	386 s, br	^a	501 m-s, br	472 s, br

^a Nicht beobachtet.

Tabelle 3

Vergleich von ausgewählten Atomabständen (pm) in In-organischen Verbindungen [16]

Verbindung	In-C	In-Cl	Literatur
1	214(1); 215(1)	257.4(3); 279.7(3); 297.3(3)	
2	204(4); 217(3); 219(2); 223(2)	245.2(6); 246.7(6); 247.3(5); 248.6(6)	
(Me ₂ InCl) _∞	217.9(7)	267.3(9); 294.5(6); 345.0(9)	8
[(Me ₃ Si) ₂ CH(ⁱ Pr)InCl] ₂	214.8(7); 215(1)	257.5(2); 258.6(2)	7
[Me ₃ SiCH ₂ (Me ₃ CCH ₂)InCl] ₂	213(1); 214(1)	265.9(3); 257.2(3); 352.8(3)	9
[Mes(Cl)InN(SiMe ₃) ₂] ₂	208(1); 211(1)	256.7(3); 257.1(3); 260.4(3); 261.3(3)	6
(Mes ₂ InCl) ₂	214.6(9); 217(1)	258.4(3); 258.5(3)	10
(MeInCl ₂) _∞	205.2(9)	238.4(1); 240.0(1); 320.3(2); 379.9(3)	11
(Me ₃ CCH ₂ InCl ₂) _∞	212(2); 217(2)	239.3(6); 241.0(5); 243.6(5); 245.2(5); 270.0(6); 270.1(6); 282.1(6)	12
(Me ₄ As)(Me ₃ InCl)	226(2); 227(3); 216(3)	255.1(7)	13
(Me ₄ N)(Mes ₃ InCl)·NCMe	221(1); 224(1)	254.0(3)	10
(Me ₄ As)(MeInCl ₃)	218(2)	239.4(3); 239.7(4); 240.9(3)	14
[(Me ₃ Si) ₃ ClInCl ₂ (μ-Cl)=Li(THF) ₃]	217(2)	236.7(7); 238.9(6); 243.2(6)	15

aufgeführt. Die Tabellen 5 und 6 zeigen Bindungslängen und -winkel bzw. die Ortskoordinaten von **1**.

In einer früheren Publikation haben wir die Darstellung und Charakterisierung von ⁱPr₂InCl beschrieben [4]. Die Auswertung der Schwingungsspektren führten zu der Annahme von zentrosymmetrischen (ⁱPr₂InCl)₂-Einheiten. Nachdem es uns nun gelungen war, nach Züchtung von Einkristallen (Toluollösung von **1** bei

Tabelle 4

Daten zur Kristallstrukturanalyse von 1 und 2

Verbindung	1	2
Formel; Formelmasse	$C_6H_{14}ClIn$; 236.45	$C_{26}H_{54}Cl_2InKO_{10}$; 751.53
Kristallabmessungen	$0.65 \times 0.22 \times 0.11$ mm a 908.3(4) pm; b 566.6(2) pm; c 1781.6(5) pm; β 103.87(3) $^\circ$	$0.7 \times 0.09 \times 0.3$ mm a 910.88(5) pm; b 4004.3(4) pm; c 1989.7(1) pm; β 92.629(4) $^\circ$
Zellvolumen (pm ³)	890.2(6) · 10 ⁶	7249.8(9) · 10 ⁶
Raumgruppe	monoklin; $P2_1/c$ (Nr. 14 [22])	
Z	4	8
$d_{\text{rönt.}}$ (g/cm ³)	1.764	1.377
Meßtemperatur	193	193
Meßgerät	CAD4-Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius, Mo- K_α -Strahlung; Graphitmonochromator	
Korrekturen	Extinktionskorrektur; empirische Absorptions- korrektur	numerische Absorptions- korrektur
μ (cm ⁻¹)	28.7	9.6
Meßbereich	$4 \leq 2\theta \leq 50$	
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq 10$ $0 \leq k \leq 6$ $-21 \leq l \leq 21$	$0 \leq h \leq 10$ $-47 \leq k \leq 47$ $0 \leq l \leq 23$
Scanmodus; Scanbreite (+0.35tg θ)	ω -scan; 3.0	ω -scan; 1.0
Symmetrie unabhängige Reflexe	1563	6770
Meßwerte mit F_o	$> 3\sigma(F_o)$ 1378	$> 5\sigma(F_o)$ 4042
Strukturlösung und -verfeinerung	Patterson-Methode; SHELXTL-PLUS [23]	
Restriktionen	C-Atome isotrop verfeinert Die Lagen der Wasserstoffatome wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert	
R	0.053	0.097
R_w mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$	0.045	0.088
maximale Rest- elektronendichte (e/pm ³ · 10 ⁶)	1.4	1.2

Raumtemperatur über einen Monat) eine Röntgenstrukturanalyse von 1 anzufertigen, stellte es sich heraus, daß es sich bei 1 um ein anorganisches Polymer [1Pr_2InCl] $_n$ handelt. Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Kettenstruktur; dabei wird aus dem Monomeren 1Pr_2InCl durch Anwendung der kristallographischen Symmetrieoperation \bar{x} , $y + 0.5$, $\bar{z} + 0.5$ ein leiterähnliches Polymer aufgebaut, das entlang [010] ausgerichtet ist. Alle Atome eines verzerrten Vierrings liegen in einer Ebene. Die Vierringe liegen nahezu parallel zueinander (Knickwinkel zwischen zwei Vierringen: 0.3 $^\circ$). Abbildung 2 stellt eine Aufsicht auf die zick-zack-artige Anordnung der Vierringe dar. Für die In-Atome wird eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination des Indiumatoms mit einem großen

Tabelle 5

Ausgewählte Atomabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in **1**

In1–Cl1	257.4(3)	Cl1–In1–Cl1a	80.77(9)
In1–Cl1a	279.7(3)	Cl1–In1–Cl1b	77.45(9)
In1–Cl1b	297.3(3)	Cl1a–In1–Cl1b	158.22(9)
In1–C1	215(1)	C1–In1–Cl1	107.4(4)
In1–C2	214(1)	C1–In1–Cl1a	97.4(4)
C1–C11	144(2)	C1–In1–Cl1b	89.4(4)
C1–C12	139(2)	C2–In1–Cl1	107.2(4)
C2–C21	150(2)	C2–In1–Cl1a	96.0(4)
C2–C22	139(2)	C2–In1–Cl1b	90.3(4)
In1...In1a	421.2(2)	C1–In1–C2	144.4(6)
		In1–Cl1–In1a	98.6(1)
		In1–Cl1–In1b	103.2(1)
		In1a–Cl1–In1b	158.2(1)
		In1–C1–C11	112.3(8)
		In1–C1–C12	120(1)
		In1–C2–C21	114.5(8)
		In1–C2–C22	122(1)

C1–In1–C2-Winkel von 144.4(6)° beobachtet. Die Atome In1, Cl1, C1, C2 liegen ungefähr in einer Ebene; der größte Abstand von einer ausgezeichneten Ebene beträgt 9 pm. Die "Leiterstruktur" besteht aus In–Cl-"Sprossen" (z.B. In1–Cl1) mit einer Bindungslänge von 257.4(3) pm und zwei unterschiedlich langen "Seitenführungen" von 279.7(3) (z.B. In1–Cl1a) und 297.3(3) pm (z.B. In1a–Cl1). Während der Abstand In1–Cl1 einem normalen verbrückenden In–Cl-Abstand entspricht (vgl. Tabelle 3), ist besonders der große Abstand In1a–Cl1 nur noch einer schwachen In–Cl-Bindung zuzuordnen. Zwischen den Polymersträngen bestehen keine erwähnenswerten Wechselwirkungen, was auch aus Abb. 3 ersichtlich ist.

Tabelle 6

Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome (10^{-22} m^2) von **1**^a

Atom	x	y	z	U_{eq}
In1	0.32327(8)	0.0945(1)	0.22760(4)	4.16(2)
Cl1	0.6150(3)	0.1103(5)	0.2643(2)	6.0(1)
C1	0.251(2)	0.121(3)	0.1036(6)	9.2(6)
C11	0.115(1)	0.259(2)	0.0789(6)	7.2(5)
C12	0.305(2)	–0.036(3)	0.0576(7)	11.7(7)
C2	0.249(2)	0.113(3)	0.3330(7)	12.2(8)
C21	0.111(1)	0.264(2)	0.3286(6)	6.2(4)
C22	0.314(2)	–0.026(3)	0.3968(8)	13.1(9)

^a Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56351, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Kristallstrukturanalyse von $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{Pr}_2\text{InCl}_2]$ (2)

In den Tabellen 7 und 8 sind die Bindungslängen und -winkel bzw. Ortskoordinaten von **2** aufgeführt; ausgezeichnete Ebenen werden in Tabelle 9 aufgezeigt.

In den Abb. 4 ist eines der zwei kristallographisch unabhängigen Ionenpaare von **2** zu erkennen. Es wird eine geringe Fehlordnung von *i*-Propylgruppen der Indationen und eine stärkere Fehlordnung der die Kaliumionen umschließenden Kronenethermoleküle beobachtet, was zu dem relativ schlechten Gütefaktor von 0.097 führt. Die beiden Indiumatome besitzen eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre. Dabei sind die In–Cl-Bindungslängen (In1–Cl1 247.3(5); In1–Cl2 248.6(6); In2–Cl3 245.2(6); In2–Cl4 246.7(6) pm) charakteristisch für terminale Indium–Chlor-Bindungen. So wird im $(\text{Me}_4\text{As})(\text{MeInCl}_3)$ für den In–Cl-Abstand ein Mittelwert von 240 pm gefunden [14], während das $(\text{Me}_4\text{N})(\text{Mes}_3\text{InCl}) \cdot \text{NCMe}$ mit 254.0(3) pm einen, wegen des sterischen Anspruchs der Mesitylgruppen, aufgeweiteten In–Cl-Abstand besitzt [10]. Die In–C-Bindungslängen sind mit denen anderer In-organischer Verbindungen vergleichbar (Tabelle 3). Von den beiden $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2]$ -Kationen ist ersteres in der erwarteten Weise (vgl. Abb. 4) aufgebaut, d.h. alle 10 O-Atome der beiden Kronenethermoleküle gehören zur Koordinationssphäre des Kaliums. Es werden Donor–Akzeptor-Bindungen K1–O mit einem Mittelwert von 294 pm ausgebildet [19,20]. In der zweiten $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ -Einheit wird das Metallatom nicht mehr vollständig eingehüllt. Sieben Sauerstoffatome bilden mit einem Mittelwert von 288 pm normal lange K–O-Abstände aus, während K2–O16 [328(3) pm], K2 \cdots O17 [403(3) pm] und K2 \cdots O20 [388(3) pm] teilweise sehr viel länger sind. Die O-Atome der beiden Kronenethermoleküle um K1 liegen nicht in einer Ebene, wie es in $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]^+$ -Ionen beobachtet worden ist [21]. Es werden Abweichungen von bis zu 51 pm von einer ausgezeichneten Ebene gemessen (vgl. Tab. 9). Die Ansicht der Elementarzelle in Abb. 5 zeigt, daß hier die beiden $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ -Doppeldeckerionen um 64°

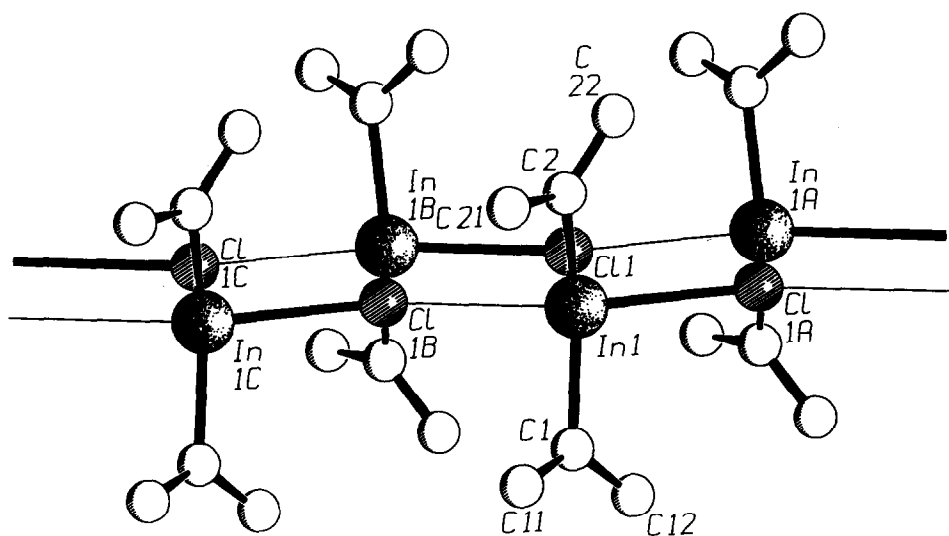


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung [25] eines Kettenausschnittes von **1**.

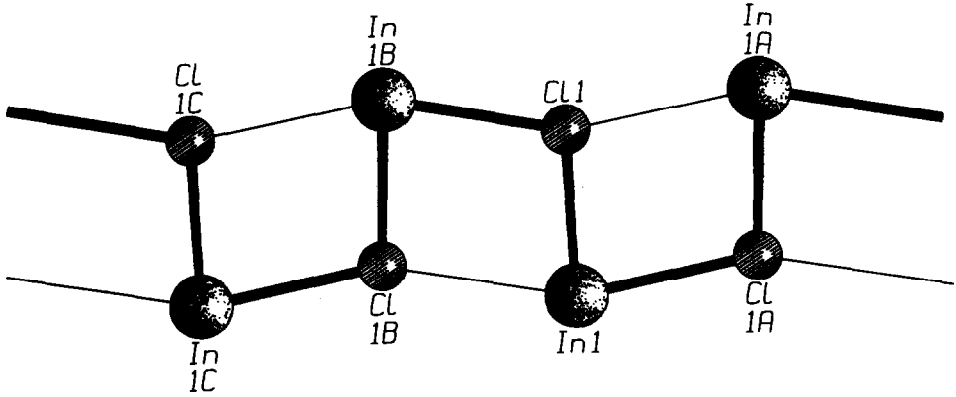


Abb. 2. Aufsicht auf die "Leiterstruktur" von 1.

gegeneinander geneigt sind. Es werden aus Kationen und Anionen bestehende Schichten ausgebildet, welche parallel zu (011) ausgerichtet sind.

Experimenteller Teil

Für die ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Messungen stand ein Bruker AC-300 NMR-Spektrometer zur Verfügung (^1H : 300.134 MHz; ^{13}C : 75.469 MHz; ^{19}F : 282.409 MHz). Standards sind TMS (^1H , ^{13}C) und CFCl_3 (^{19}F), jeweils $\delta = 0.0$ ppm. Die IR- bzw. RE-Spektren wurden mit einem Gerät IFS-88 (CsI- und Polyethylenscheiben) bzw. Varian Cary 82 (Ar-Ionenlaser, Coherent Model 52; 514.5 nm) angefertigt. EI-Massenspektren wurden mit einem Varian CH 7a Massenspektrometer aufgenommen. Zur Darstellung von Bindungslängen und -winkeln, Berechnung von U_{eq} und Zeichnung der Molekül- bzw. Kristallstruktur kamen die

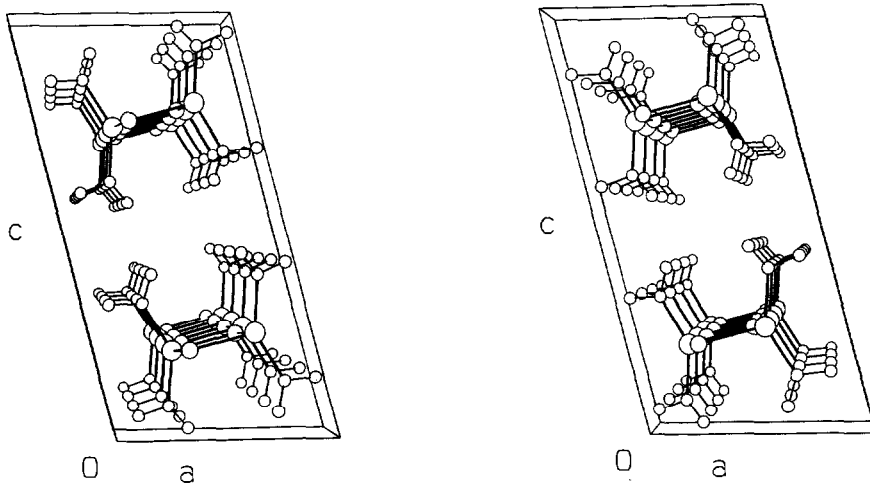


Abb. 3. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von 1 (ORTEP [26]). Die Abbildung von 8 monomeren Einheiten pro Elementarzelle verbessert den räumlichen Eindruck.

Tabelle 7

Ausgewählte Atomabstände (pm) Bindungswinkel (°) in **2**

In1-C11	247.3(5)	Cl1-In1-Cl2	104.6(2)	Cl3-In2-Cl4	102.0(2)
In1-C12	248.6(6)	Cl1-In1-C1	104.5(5)	Cl3-In2-C3	103.1(7)
In2-C13	245.2(6)	Cl1-In1-C2	106.3(8)	Cl3-In2-C4	106(1)
In2-C14	246.7(6)	Cl2-In1-C1	108.2(5)	Cl4-In2-C3	105.5(6)
In1-C1	223(2)	Cl2-In1-C2	102.9(9)	Cl4-In2-C4	104(1)
In1-C2	217(3)	C1-In1-C2	128(1)	C3-In2-C4	133(1)
In2-C3	219(2)	In1-C1-C11	113(1)	In2-C3-C31	111(1)
In2-C4	204(4)	In1-C1-C12	110(1)	In2-C3-C32	107(2)
C1-C11	138(3)	C11-C1-C12	120(2)	C31-C3-C32	111(2)
C1-C12	152(3)	In1-C2-C21	109(2)	In2-C4-C41	113(2)
C2-C21	159(4)	In1-C2-C22	112(3)	In2-C4-C42	128(3)
C2-C22	130(5)	C21-C2-C22	106(3)	C41-C4-C42	116(3)
C3-C31	152(3)				
C3-C32	143(4)				
C4-C41	156(5)				
C4-C42	145(6)				
K1-O1	283(1)	K1-O2	288(2)	K1-O3	306(3)
K1-O4	290(3)	K1-O5	300(2)	K1-O6	288(2)
K1-O7	290(1)	K1-O8	302(3)	K1-O9	287(2)
K1-O10	302(2)	K2-O11	301(2)	K2-O12	283(3)
K2-O13	285(2)	K2-O14	288(2)	K2-O15	286(3)
K2-O16	328(3)	K2...O17	403(3)	K2-O18	289(3)
K2-O19	284(2)	K2...O20	388(3)		

Programme PLATON [24], SCHAKAL [25] und ORTEP [26] zur Anwendung. Die Durchführung aller präparativen Arbeiten geschah unter Argon. Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach gängigen Methoden [27]. $^1\text{Pr}_2\text{InCl}$ wurde nach Literaturvorschrift dargestellt [4].

Darstellung von $[K(15\text{-Krone-5})_2][^1\text{Pr}_2\text{InCl}_2]$ (**2**)

Zu einer Lösung von 1.44 g (6.1 mmol) $^1\text{Pr}_2\text{InCl}$ in 50 ml Acetonitril werden 0.44 g (7.6 mmol) KF und 1.34 g (6.1 mmol) 15-Krone-5 unter Rühren gegeben. Die Mischung wird 10 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der feste Rückstand mit 50 ml Toluol aufgenommen. Die Suspension wird filtriert. Nach Einengen des Filtrats kann **2** in Form von farblosen Nadeln kristallisiert werden.

Ausbeute: 0.92 g (40% d. Th., bezogen auf die Hälfte des eingesetzten **1**). Schmp. (geschlossenes Rohr, unter Ar): 184–186°C. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.64 [m, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$], 1.84 [d, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$], AB_6 -Spinsystem; 3.24 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 22.3 [$\text{HC}(\text{CH}_3)_2$]; 23.7 [$\text{HC}(\text{CH}_3)_2$]; 68.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 808 g/mol ($c = 0.0112\text{ M}$; $n = 1.1$); 873 g/mol ($c = 0.006\text{ M}$; $n = 1.2$). Ausgewählte Daten der MS, IR- und RE-Spektren siehe Tabelle 1 und 2. Gef.: C, 40.31; H, 7.16; Cl, 9.34. $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{InKO}_{10}$ (751.53) ber.: C, 41.55; H, 7.24; Cl, 9.43%.

Darstellung von $^1\text{Pr}_2\text{InF}$ (**3**)

(a) Zu einer Lösung von 1.2 g (5.1 mmol) $^1\text{Pr}_2\text{InCl}$ in 80 ml Acetonitril werden bei -15°C 0.75 g (12.9 mmol) KF unter Rühren gegeben. Die Suspension wird 4 h

Tabelle 8

Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsfaktoren der Nichtwasserstoffatome (10^{-22} m²) von 2

Atom	x	y	z	U_{eq}
In1	1.0655(1)	0.23702(4)	0.25523(8)	4.82(5)
In2	0.1214(2)	-0.00663(4)	0.2617(1)	5.72(6)
Cl1	0.9698(5)	0.1799(1)	0.2353(3)	5.1(2)
Cl2	0.9744(5)	0.2530(1)	0.3667(3)	6.6(2)
Cl3	0.0039(6)	0.0026(1)	0.1498(3)	6.8(2)
Cl4	0.0537(6)	-0.0650(1)	0.2848(3)	6.3(2)
C1	1.309(2)	0.2306(4)	0.266(1)	4.2(4)
C11	1.367(2)	0.2158(5)	0.211(1)	6.8(6)
C12	1.380(2)	0.2617(5)	0.297(1)	7.9(6)
C2	0.941(3)	0.2693(8)	0.187(2)	9.5(8)
C21	0.770(2)	0.2645(6)	0.198(1)	8.8(7)
C22	0.958(4)	0.261(1)	0.124(2)	18(1)
C3	0.356(2)	-0.0078(6)	0.242(1)	6.9(6)
C31	0.440(2)	-0.0294(6)	0.293(1)	8.5(7)
C32	0.408(3)	0.0258(7)	0.244(2)	12(1)
C4	0.003(4)	0.0207(9)	0.327(2)	14(1)
C41	0.025(4)	0.0093(9)	0.402(2)	17(1)
C42	-0.126(5)	0.041(1)	0.312(3)	28(3)
K1	0.4860(3)	0.1163(1)	-0.0198(2)	3.4(1)
K2	0.4500(4)	0.3655(1)	-0.0127(2)	4.2(2)
O1	0.640(1)	0.1752(3)	0.0182(8)	5.7(6)
O2	0.614(1)	0.1217(5)	0.1150(7)	6.6(6)
O3	0.746(3)	0.0728(7)	0.029(1)	18(1)
O4	0.686(3)	0.0943(7)	-0.120(2)	17(1)
O5	0.615(1)	0.1607(4)	-0.1227(8)	7.9(7)
O6	0.283(1)	0.1667(4)	-0.0700(7)	6.0(3)
O7	0.283(1)	0.1461(3)	0.0705(7)	5.5(3)
O8	0.251(3)	0.0793(5)	0.052(1)	14(1)
O9	0.406(2)	0.0494(4)	-0.058(1)	11(1)
O10	0.289(2)	0.1011(4)	-0.142(1)	11.1(9)
O11	0.244(2)	0.3086(6)	0.013(1)	13.0(7)
O12	0.164(3)	0.3648(6)	-0.075(1)	15.1(8)
O13	0.396(3)	0.3829(5)	-0.151(1)	12(1)
O14	0.657(2)	0.3460(5)	-0.111(1)	11.6(6)
O15	0.497(3)	0.2975(8)	-0.051(2)	18(1)
O16	0.452(4)	0.3541(9)	0.151(2)	23(1)
O17	0.210(6)	0.394(1)	0.143(3)	32(2)
O18	0.361(3)	0.4346(7)	-0.020(2)	14.9(8)
O19	0.667(3)	0.4164(6)	-0.011(1)	13.9(7)
O20	0.742(3)	0.3615(7)	0.136(2)	18.1(9)
C51	0.715(2)	0.1754(6)	0.087(1)	6.3(5)
C52	0.625(3)	0.1553(6)	0.134(1)	8.2(7)
C53	0.158(4)	0.174(1)	-0.014(2)	20(2)
C54	0.200(3)	0.1785(6)	0.046(1)	8.4(7)
C55	0.122(3)	0.3199(7)	-0.014(1)	8.8(7)
C56	0.095(3)	0.3367(7)	-0.081(1)	9.2(8)
C57	0.310(5)	0.339(1)	0.162(3)	34(3)
C58	0.292(8)	0.377(1)	0.179(3)	48(6)
C61	0.737(2)	0.0999(5)	0.133(1)	5.3(5)
C62	0.742(4)	0.0694(9)	0.086(2)	13(1)
C63	0.188(5)	0.125(1)	0.113(3)	17(2)
C64	0.231(5)	0.096(1)	0.102(2)	13(1)

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C65	0.185(5)	0.382(1)	-0.145(2)	13(1)
C66	0.266(3)	0.3790(7)	-0.189(2)	6.7(7)
C67	0.243(6)	0.413(1)	0.077(2)	24(2)
C68	0.285(3)	0.441(1)	0.041(2)	14(1)
C71	0.809(3)	0.0603(7)	-0.037(2)	10.1(8)
C72	0.801(3)	0.0871(6)	-0.081(1)	7.4(7)
C73	0.303(6)	0.054(1)	0.042(3)	19(2)
C74	0.301(3)	0.0355(6)	-0.011(1)	7.7(7)
C75	0.510(3)	0.3690(9)	-0.196(2)	12(1)
C76	0.662(3)	0.3705(9)	-0.171(2)	13(1)
C77	0.474(3)	0.4530(8)	-0.039(2)	12(1)
C78	0.615(4)	0.447(1)	-0.010(3)	17(2)
C81	0.786(5)	0.1132(9)	-0.171(2)	19(2)
C82	0.738(3)	0.1476(6)	-0.159(2)	7.1(6)
C83	0.351(4)	0.0443(8)	-0.127(2)	12(1)
C84	0.262(3)	0.0685(6)	-0.149(2)	9.5(8)
C85	0.677(3)	0.3134(5)	-0.122(1)	7.2(6)
C86	0.650(3)	0.2962(9)	-0.054(1)	12(1)
C87	0.775(4)	0.4116(8)	0.041(2)	11(1)
C88	0.761(5)	0.383(1)	0.076(2)	20(2)
C91	0.637(2)	0.1911(6)	-0.092(1)	6.6(6)
C92	0.722(2)	0.1903(5)	-0.029(1)	5.3(5)
C93	0.191(3)	0.1295(5)	-0.146(2)	12(1)
C94	0.218(3)	0.1574(6)	-0.133(1)	8.7(7)
C95	0.463(3)	0.2775(8)	-0.001(2)	10.6(9)
C96	0.297(3)	0.2776(9)	-0.007(2)	15(1)
C97	0.699(3)	0.3624(7)	0.074(1)	9.0(7)
C98	0.624(4)	0.345(1)	0.133(2)	17(2)

bei -15°C gehalten und weitere 4 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Im Verlauf der Reaktion fällt weißes **3** voluminös aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit MeCN ausgelaugt. Aus dem Filtrat kristallisiert **3** nach Einengen in Form farbloser, sehr feiner Nadeln aus.

Ausbeute: 0.86 g (77% d. Th.). Schmp. (geschlossenes Rohr, unter Ar): 120–121°C. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.39 [m, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$], 1.39 [d, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$], AB_6 -Spinsystem. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 25.5 [$\text{HC}(\text{CH}_3)_2$]; 22.4 [$\text{HC}(\text{CH}_3)_2$]. $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): δ -201.5 ppm. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 847 g/mol ($c = 0.0227$ M; $n = 3.9$). Ausgewählte Daten der MS-, IR- und RE-Spektren siehe Tabelle 1 und 2. Gef.: C, 26.93; H, 5.48; F, 8.74. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{FIn}$ (220.0) ber.: C, 32.76; H, 6.41; F, 8.64% (Aufgrund der Luftempfindlichkeit von **3** konnten keine besseren C, H-Werte erzielt werden).

(b) Zu einer Lösung von 1.52 g (6.4 mmol) $^i\text{Pr}_2\text{InCl}$ in 100 ml MeCN werden 2.4 g (15.8 mmol) CsF unter Rühren bei Raumtemperatur gegeben. Die Suspension wird 16 h gerührt, wobei **3** ausfällt. Das aus dem Filtrat erhaltene **3** wird dreimal umkristallisiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und der Filterkuchen mit MeCN ausgelaugt. Nach Einengen kristallisiert **3** in feinen Nadeln.

Ausbeute: 0.87 g (62% d. Th.).

Tabelle 9

Ausgezeichnete Ebenen und Abstände (pm) von diesen in 2

Ebene ^a	Atome, welche die Ebene definieren					zusätzliche Atome
A	O1	O2	O3	O4	O5	K1
	32	-36	28	-12	-12	-162
B	O6	O7	O8	O9	O10	K1
	12	23	-49	51	-36	170
C	O11	O12	O13	O14	O15	K2
	21	-1	-13	28	-35	167
D	O16	O17	O18	O19	O20	K2
	-40	27	-10	2	21	-198

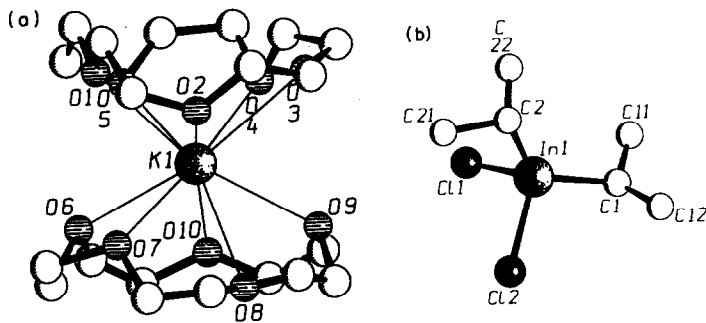
^a Winkel zwischen den Ebenen (°): A, B 6; C, D 15.

Abb. 4. SCHAKAL-Darstellung eines der beiden kristallographisch unabhängigen Ionenpaare von 2.

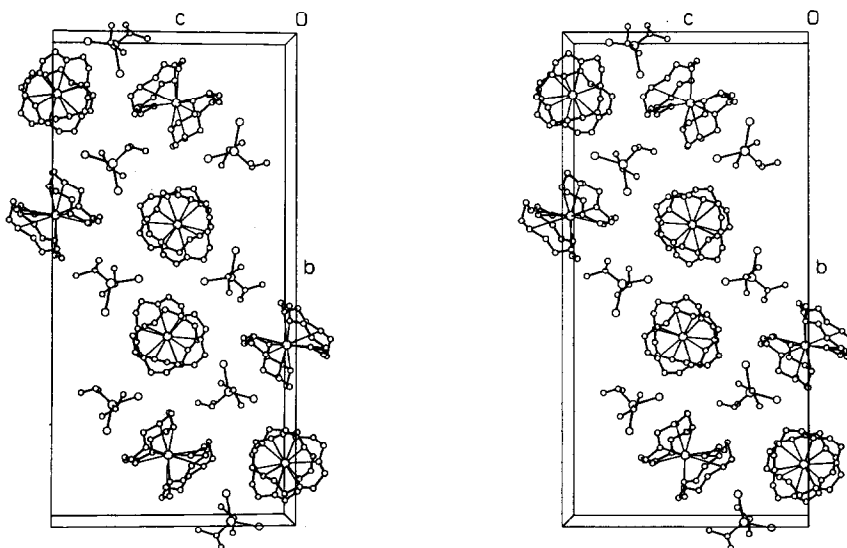


Abb. 5. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von 2.

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. Ferner danken wir der Firma Hoechst/Knapsack für Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 B. Neumüller und F. Gahlmann, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) 271.
- 2 B. Neumüller und F. Gahlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 612 (1992) 123.
- 3 G. Bir, W. Schacht und D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 267.
- 4 B. Neumüller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 2283.
- 5 B. Neumüller, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1559.
- 6 B. Neumüller, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 753.
- 7 B. Neumüller, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 1539.
- 8 H.D. Hausen, K. Mertz, E. Veigel und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 410 (1974) 156.
- 9 O.T. Beachley, Jr., J.D. Maloney, M.R. Churchill und C.A. Lake, *Organometallics*, 10 (1991) 3568.
- 10 J.T. Leman and A.R. Barron, *Organometallics*, 8 (1989) 2214.
- 11 K. Mertz, W. Schwarz, F. Zettler und H.-D. Hausen, *Z. Naturforsch., Teil B*, 30 (1975) 159.
- 12 O.T. Beachley, Jr., E.F. Spiegel, J.P. Kopasz und R.D. Rogers, *Organometallics*, 8 (1989) 1915.
- 13 H.J. Widler, W. Schwarz, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 435 (1977) 179.
- 14 H.-J. Guder, W. Schwarz, J. Weidlein, H.J. Widler und H.-D. Hausen, *Z. Naturforsch., Teil B*, 31 (1976) 1185.
- 15 J.L. Atwood, S.G. Bott, P.B. Hitchcock, C. Eaborn, R.S. Shariffudin, J.D. Smith und A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 747.
- 16 Über Indiumorganyle: Gmelin, *Handbook of Inorganic Chemistry, Indium, Organoindium Compounds, Part 1*, Springer Verlag, Berlin, 1991.
- 17 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1988.
- 18 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1981.
- 19 C.J. Pedersen, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1053 und dort zit. Lit.
- 20 H. Stenger, K. Dehnicke und W. Hiller, *Z. Naturforsch., Teil B*, 47 (1992) 1054.
- 21 B. Schreiner, B. Neumüller und K. Dehnicke, *Chem.-Ztg.*, 115 (1991) 326.
- 22 *International Tables for Crystallography*, Bd. A, 2. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- 23 G.M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison (Wisconsin), 1989.
- 24 A.L. Spek, *PLATON-91*, Utrecht, 1991.
- 25 E. Keller, *SCHAKEL-90*, Freiburg, 1990.
- 26 C.K. Johnson, *ORTEP*, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.
- 27 D.D. Perrin, W.L.F. Armarego und D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford, 1980.