

DIALKYLINDIUM-THIOACETATE $R_2InOSCCH_3$ ($R = CH_3, C_2H_5$), DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR

H. D. HAUSEN und H. J. GUDER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 20. Dezember 1972)

SUMMARY

Dimethylindium thioacetate has been prepared and the vibrational spectra (IR and Raman) discussed. The X-ray structural determination shows that diethylindium thioacetate belongs to the orthorhombic space group *Pnma*. The unit cell with lattice constants $a = 8.588$, $b = 13.834$, $c = 8.345$ Å contains four molecules. The indium-oxygen distance within the four-membered ring is nearly the same as the distance between the oxygen and the indium atom of the adjacent ring. Indium has therefore the coordination number 5.

ZUSAMMENFASSUNG

Dimethylindium-thioacetat wurde dargestellt und schwingungsspektroskopisch (IR und Raman) untersucht. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass Diäthylindium-thioacetat in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* kristallisiert. Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 8.588$, $b = 13.834$, $c = 8.345$ Å enthält vier Moleküle. Der Indium-Sauerstoff-Abstand innerhalb des Vierrings ist etwa gleich dem zum Indium des nächst benachbarten Moleküls. Damit kommt dem Indium die Koordinationszahl 5 zu.

I. EINLEITUNG

Dialkylindiumacetate und -thioacetate lassen sich in guten Ausbeuten nach der allgemeinen Gl. (1)



aus Indium-Trialkylen und Carbon- bzw. Thiocarbonsäuren darstellen^{1,2}. Nach Aussage der Schwingungsspektren fungieren die CH_3COO^- -Gruppen in einer Reihe von Dialkylindium-Acetat- als zweizählige Liganden. Die Kristallstrukturanalyse an einem Vertreter dieser Verbindungsklasse $[(C_2H_5)_2InOOCCH_3]$ lässt viergliedrige $InOOC$ -Ringe erkennen, welche über die O-Atome der Acetatgruppe miteinander verknüpft sind³. Das Zentralatom hat die Koordinationszahl sechs. In Lösung und Dampf sind höhergliedrige Ringsysteme nicht auszuschließen.

Von den beiden einfachen Thioacetaten $(\text{CH}_3)_2\text{InOSCCH}_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-InOSCCH}_3$ war bislang nur das Diäthylderivat dargestellt und spektroskopisch untersucht worden. Die Schwingungsspektren beweisen auch hier die Zweizähligkeit der Thioacetatgruppe. Da die Verbindung in Lösung monomer vorliegt, war die Annahme planarer InOSC-Vierringe gerechtfertigt. Bei Kenntnis der Koordinationsverhältnisse der Acetate schien es wünschenswert auch bei einem der beiden Thioacetate die Atomlagen durch eine Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen.

II. EIGENSCHAFTEN UND SPEKTREN

Die nach Gl. (1) aus $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ und CH_3CSOH erhaltene Verbindung ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der sowohl bei Normaldruck, als auch im Vakuum bei $80^\circ/10^{-3}$ mm Hg sublimiert werden kann. Beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen zersetzt sich die Verbindung zwischen $132\text{--}140^\circ$. Auch durch Lichteinwirkung treten langsam Zersetzungerscheinungen unter Braunfärbung auf. In unpolaren organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung kaum löslich. In kaltem Wasser löst sich $(\text{CH}_3)_2\text{InOSCCH}_3$ gut, die Lösung ist aber nur kurze Zeit beständig. Für Molekulargewichtsbestimmungen nach gebräuchlichen Methoden ist die Löslichkeit der Verbindung zu gering. Wie früher beim Diäthylindium-thioacetat², so zeigt auch das Schwingungsspektrum des Dimethylhomologen zweifelsfrei, dass die Thioacetatgruppe als zweizähliger Ligand fungiert. In Tabelle 1 sind die wichtigsten IR- und Raman-Daten des festen $(\text{CH}_3)_2\text{InOSCCH}_3$ aufgeführt.

Die $\nu(\text{C}\cdots\text{O})$ - und $\nu(\text{C}\cdots\text{S})$ -Valenzschwingungen liegen erwartungsgemäss im Bereich der entsprechenden Frequenzen des freien Thioacetat-Ions. Sie lassen erkennen, dass ein beträchtlicher Ladungsausgleich zwischen dem Schwefel- und Sauerstoffatom der Thioacetat-Gruppierung erfolgt und diese als zweizähliger Ligand fungiert.

TABELLE 1

DIE WICHTIGSTEN IR- UND RAMAN-DATEN VON $(\text{CH}_3)_2\text{InOSCCH}_3$
sst, sehr stark; st, stark; m, mittel; s, schwach; Sch, Schulter; br, breit.

IR (Int.) (cm^{-1})	RE (Int.) (cm^{-1})	Zuordnung
1475 sst (br)	1480 m	$\nu(\text{C}\cdots\text{O})$
1422 Sch	1425 s	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{-In})$
1349 s	1355 s-m	$\delta_s(\text{CH}_3\text{-C})$
1170 Sch	1175 st	$\delta_s(\text{CH}_3\text{-In})$
1162 st	1155 Sch	$\rho(\text{CH}_3\text{-C})$
985 s-m	990 s	$\nu(\text{C-C})$
724 sst		$\delta(\text{CH}_3\text{-In})$
702 m (Sch)	708 st	$\nu(\text{C}\cdots\text{S})$
542 st-m	540 s-m	$\nu_{\text{as}}(\text{InC}_2)$
531 st-m		$\delta(\text{OCS})$
485 s-m (br)	492 sst	$\nu_s(\text{InC}_2)(+\nu(\text{InO})?)$
382 s}	387 s	$\delta(\text{CCO}) + \delta(\text{CCS})$
375 s}	232 st-m	$\nu(\text{InS})$

III. KRISTALLSTRUKTUR VON DIÄTHYLINDIUM-THIOACETAT

Kristalldaten

Formel: $(C_2H_5)_2InOSCCH_3$. Formelgewicht: 248.1. Elementarzelle: orthorhombisch; a , 8.588 ± 0.004 ; b , 13.834 ± 0.006 ; c , 8.345 ± 0.004 Å. Volumen, 991.47 Å³. Dichte (gemessen), 1.63 g/ml; Dichte (röntgen.), 1.66 g/ml. Absorptionskoeffizient für $Cu-K_{\alpha}$, 217 cm⁻¹. Diäthylindium-thioacetat kristallisiert in der Raumgruppe $Pnma$. Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle ist $Z=4$.

Strukturanalyse

Nach der ersten Festlegung der Achsen wurden auf den Schichten (a) $0kl$ und (b) $h0l$ des reziproken Gitters nur Reflexe mit (a) $k+l=2n$ und (b) $h=2n$ beobachtet. Damit ergab sich das Beugungssymbol $Pna-$, und die zwei möglichen Raumgruppen sind $Pna2_1$ und $Pnam (=Pnma)$. Ein statistischer Test (Nz-Test) spricht eindeutig für die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pnam$. Durch Vertauschen von b und c wird schliesslich die in den "International Tables" gebräuchliche Aufstellung $Pnma$ (D_{2h}^{16}) erhalten. Nach dieser Vertauschung der b - und c -Achse treten auf den Schichten (a) $0kl$ und (b) $hk0$ des reziproken Gitters nur Reflexe mit (a) $k+l=2n$ und (b) $h=2n$ auf.

Höhe und Zahl der Maxima einer dreidimensionalen Patterson-Synthese weisen sowohl auf die Indiumlage $x=0.20$, $y=0.25$ und $z=0.35$, als auch auf die Endpunkte der Indium-Schwefel-Vektoren hin. Aus diesen Indium-Schwefel-peaks ergibt sich mit den gefundenen Indium-Parametern die Schwefellage $x=0.27$, $y=0.25$ und $z=0.04$. Da Indium und Schwefel zusammen etwa 53% der Streukraft dieser Verbindung ausmachen, sollte die Phase zumindest für die stärksten beobachteten Reflexe durch diese beiden Atomlagen bestimmt sein.

Eine erste dreidimensionale Fourier-Synthese unter Berücksichtigung der durch diese beiden Atomlagen erhaltenen Vorzeichen ergab gut ausgeprägte Maxima für das Sauerstoffatom und die am Indium koordinierten α -Kohlenstoffatome der beiden Äthylgruppen, weniger eindeutige für die übrigen Atome. Durch Einführung des Sauerstoffatoms und der α -Kohlenstoffatome, wiederholte Fourier- und Differenzsynthesen (der Beitrag der Indiumatome wurde rechnerisch eliminiert) konnten schliesslich die Parameter aller leichten Atome (ausser Wasserstoff) erhalten und verfeinert werden.

Für die weiteren Rechnungen wurden die F^2 -Werte mit einem Gewicht versehen, das nach Hughes⁴ mit $\sqrt{w}=4 F_{\min}/F_{\text{obs}}$ für F_{obs} grösser $4 F_{\min}$; $\sqrt{w}=F_{\text{obs}}/4 F_{\min}$ für F_{obs} kleiner $4 F_{\min}$ angesetzt wurde.

Unter Berücksichtigung der bekannten Abstände und internen Winkel der Methylgruppe, 1.093 Å, $109^\circ 45'$ ⁵ wurden die Wasserstoffatome eingeführt, deren Orientierung optimiert wurde. Die im registrierten Bereich unbeobachteten Reflexe wurden mit $1/2 F_{\min}$ angesetzt. Nach drei Verfeinerungszyklen sank der R -Wert auf 7.4%.

Im weiteren Rechengang wurden für die Indium-, Sauerstoff- und Schwefelatome anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt, während die Temperaturfaktoren der übrigen Atome, um die Zahl der Variablen nicht über Gebühr zu erhöhen, von der weiteren Verfeinerung ausgeschlossen wurden. Dabei sank der R -Wert auf 6.0%.

(Fortsetzung s.S. 250)

TABELLE 2: BEOBSACHTETE UND BERECHNETE STRUKTURFAKTOREN

H	K	L	F _{obs}	F _{calc}	H	K	L	F _{obs}	F _{calc}	H	K	L	F _{obs}	F _{calc}	H	K	L	F _{obs}	F _{calc}
0	2	0	258,19	246,36	0	8	6	39,49	38,45	1	2	3	16,04	20,32	1	1	6	2,26	1,61
0	4	0	244,98	251,33	0	10	6	31,96	30,45	1	3	3	147,71	142,81	1	12	6	13,04	11,70
0	6	0	188,49	194,26	0	12	6	20,60	19,81	1	4	3	21,17	20,78	1	0	7	2,26	1,51
0	8	0	131,35	139,11	0	1	7	34,80	34,24	1	5	3	133,28	128,62	1	1	7	39,64	40,91
0	10	0	82,76	82,64	0	3	7	32,14	30,98	1	6	3	17,85	16,17	1	2	7	2,26	3,98
0	12	0	50,74	55,34	0	5	7	27,96	27,10	1	7	3	83,59	83,80	1	3	7	40,55	41,36
0	14	0	42,64	37,26	0	7	7	22,16	20,59	1	8	3	15,35	14,11	1	4	7	2,26	4,69
0	16	0	19,21	20,09	0	9	7	19,73	15,67	1	9	3	68,79	69,60	1	5	7	37,65	35,51
0	1	1	188,82	179,31	0	11	7	11,42	10,48	1	10	3	14,63	11,77	1	6	7	2,26	2,02
0	3	1	115,48	117,49	0	1	9	26,60	24,80	1	11	3	43,91	43,98	1	7	7	26,54	25,25
0	5	1	135,56	137,84	0	3	9	27,36	24,17	1	12	3	9,99	8,21	1	8	7	2,26	2,02
0	7	1	87,09	91,91	0	5	9	22,06	20,58	1	13	3	30,56	29,12	1	9	7	23,95	21,82
0	9	1	74,82	72,22	0	7	9	17,29	15,67	1	14	3	2,26	5,46	1	10	7	2,26	2,51
0	11	1	39,78	42,64	0	0	10	25,55	20,54	1	15	3	17,06	17,62	1	11	7	16,66	15,49
0	13	1	35,23	31,24	0	2	10	24,97	19,24	1	0	4	92,79	92,67	1	0	8	21,81	25,09
0	15	1	19,29	18,51	0	4	10	21,31	17,45	1	1	4	22,04	19,80	1	1	8	9,84	9,68
0	17	1	10,81	10,73	1	1	1	69,46	60,84	1	2	4	89,63	88,57	1	2	8	22,87	23,61
0	2	2	2,18	2,29	1	2	1	20,49	19,47	1	3	4	27,73	28,95	1	3	8	11,93	9,69
0	4	2	32,71	33,50	1	3	1	8,75	7,8	1	4	4	90,72	91,65	1	4	8	22,87	23,40
0	6	2	2,18	1,03	1	4	1	21,50	21,52	1	5	4	19,13	18,53	1	5	8	13,65	8,11
0	8	2	7,14	7,11	1	5	1	41,73	39,27	1	6	4	54,30	57,71	1	6	8	17,57	18,81
0	10	2	13,10	12,63	1	6	1	8,00	4,73	1	7	4	9,12	10,40	1	7	8	5,70	6,24
0	12	2	96,25	89,71	1	7	1	36,21	37,92	1	8	4	44,74	45,14	1	8	8	15,30	15,79
0	1	3	50,19	47,01	1	8	1	6,99	5,00	1	9	4	9,12	10,98	1	9	8	4,80	4,97
0	3	3	51,34	49,81	1	9	1	25,89	25,59	1	10	4	35,82	35,57	1	10	8	13,24	12,59
0	5	3	44,17	46,23	1	10	1	2,26	1,71	1	11	4	8,47	8,24	1	0	9	8,72	8,83
0	7	3	23,69	24,91	1	11	1	12,97	14,52	1	12	4	21,48	21,76	1	1	9	12,66	15,14
0	9	3	15,12	12,07	1	12	1	2,26	1,10	1	0	5	2,26	6,5	1	2	9	7,90	7,99
0	11	3	15,42	14,39	1	13	1	15,65	14,81	1	1	5	2,26	5,95	1	3	9	12,11	13,06
0	13	3	7,86	6,85	1	14	1	2,26	1,62	1	2	5	2,26	4,12	1	4	9	6,99	7,11
0	15	3	98,02	94,06	1	15	1	10,13	9,00	1	3	5	2,26	9,6	1	5	9	11,64	12,43
0	0	4	73,65	67,44	1	0	2	186,98	179,46	1	4	5	2,26	5,27	1	6	9	6,32	6,37
0	2	4	41,55	44,24	1	1	2	48,86	45,97	1	5	5	2,26	2,26	1	7	9	9,78	10,68
0	4	4	29,89	30,37	1	2	2	91,51	86,27	1	6	5	2,26	1,31	2	1	0	123,98	116,85
0	6	4	56,77	55,71	1	3	2	21,93	22,22	1	7	5	2,26	3,19	2	2	0	95,15	88,19
0	8	4	29,59	20,90	1	4	2	112,70	107,98	1	8	5	2,26	1,28	2	3	0	66,91	59,71
0	10	4	14,53	14,18	1	5	2	22,39	23,27	1	9	5	2,26	1,74	2	4	0	124,23	121,00
0	12	4	67,79	67,07	1	6	2	87,01	85,61	1	10	5	2,26	1,88	2	5	0	26,09	65,18
0	14	4	62,76	61,79	1	7	2	24,69	24,37	1	11	5	2,26	1,05	2	6	0	87,62	87,62
0	1	5	67,79	68,91	1	8	2	67,09	69,07	1	0	6	44,92	49,76	2	7	0	62,83	65,50
0	3	5	60,88	61,78	1	9	2	14,21	12,55	1	1	6	2,26	6,8	2	8	0	68,89	71,55
0	5	5	39,11	40,98	1	10	2	43,48	44,56	1	2	6	44,40	46,06	2	9	0	33,61	36,93
0	7	5	38,54	38,53	1	11	2	7,44	7,44	1	3	6	2,26	2,94	2	10	0	48,83	45,49
0	9	5	27,41	27,09	1	12	2	30,51	30,98	1	4	6	42,76	44,34	2	11	0	22,21	24,26
0	11	5	19,99	18,03	1	13	2	7,44	6,88	1	5	6	2,26	2,11	2	12	0	30,54	30,04
0	13	5	17,12	16,88	1	14	2	23,26	22,11	1	6	6	33,51	32,51	2	13	0	22,20	19,68
0	15	5	67,12	69,88	1	15	2	2,26	4,09	1	7	6	2,26	1,23	2	14	0	25,76	20,72
0	0	6	71,51	68,35	1	16	2	9,98	12,50	1	8	6	25,00	24,83	2	15	0	13,46	12,06
0	2	6	69,68	67,94	1	0	3	17,50	13,34	1	9	6	2,26	1,82	2	16	0	13,46	11,31
0	4	6	47,59	48,02	1	1	3	162,93	160,31	1	10	6	20,55	18,36	2	0	1	78,02	79,43

H	K	L	F _{obs}	F _{calc}	H	K	L	F _{obs}	F _{calc}	H	K	L	F _{obs}	F _{calc}	H	K	L	F _{obs}	F _{calc}
2	1	1	117.11	125.67	2	9	4	17.73	16.83	2	3	9	19.11	15.46	3	7	3	41.78	43.56
2	2	1	60.81	59.51	2	10	4	22.14	18.81	2	4	9	13.28	7.79	3	8	3	45.20	47.44
2	3	1	98.34	91.53	2	11	4	15.44	11.57	2	5	9	14.95	13.30	3	9	3	36.10	35.92
2	4	1	50.43	50.96	2	12	4	16.95	13.39	2	6	9	3.81	5.89	3	10	3	33.46	35.20
2	5	1	88.52	92.96	2	13	4	11.45	7.94	2	7	9	11.99	10.15	3	11	3	21.89	22.00
2	6	1	46.91	49.76	2	14	4	11.23	9.66	2	0	10	17.65	16.28	3	12	3	23.78	23.36
2	7	1	33.43	38.33	2	15	4	5.88	4.91	2	1	10	5.66	7.26	3	13	3	16.40	15.02
2	8	1	34.41	37.23	2	0	5	41.24	42.04	2	2	10	17.23	15.32	3	14	3	13.54	14.83
2	9	1	48.57	49.36	2	1	5	44.34	44.97	2	3	10	5.17	6.62	3	15	3	7.98	8.80
2	10	1	20.84	23.12	2	2	5	45.97	47.85	2	4	10	15.86	13.97	3	0	4	55.02	60.34
2	11	1	27.88	29.11	2	3	5	45.37	42.37	3	0	1	115.31	118.52	3	1	4	33.06	33.10
2	12	1	17.72	16.66	2	4	5	45.90	44.80	3	1	1	30.05	25.68	3	2	4	49.38	47.81
2	13	1	23.59	21.23	2	5	5	42.16	40.98	3	2	1	86.58	84.93	3	3	4	40.66	43.12
2	14	1	14.51	11.37	2	6	5	33.62	31.29	3	3	1	24.84	21.85	3	4	4	47.07	47.20
2	15	1	13.58	12.62	2	7	5	28.38	28.27	3	4	1	65.71	62.82	3	5	4	34.52	33.14
2	16	1	8.25	6.56	2	8	5	26.39	24.46	3	5	1	23.43	25.41	3	6	4	35.62	36.25
2	1	2	2.26	1.11	2	9	5	28.09	26.08	3	6	1	66.53	66.28	3	7	4	19.96	21.50
2	2	2	34.48	37.96	2	10	5	24.05	19.92	3	7	1	13.19	16.15	3	8	4	27.40	27.66
2	3	2	20.33	20.42	2	11	5	20.44	18.21	3	8	1	47.27	47.33	3	9	4	21.95	20.65
2	4	2	24.97	22.25	2	12	5	16.52	12.78	3	9	1	16.06	17.63	3	10	4	18.69	18.83
2	5	2	5.45	6.43	2	13	5	15.09	12.80	3	10	1	24.72	26.14	3	11	4	16.78	15.90
2	6	2	7.03	9.08	2	14	5	8.17	7.71	3	11	1	4.92	11.41	3	12	4	13.51	12.26
2	7	2	8.06	9.59	2	0	6	37.97	43.45	3	12	1	20.47	19.12	3	13	4	9.72	9.17
2	8	2	16.37	12.58	2	1	6	32.48	33.81	3	13	1	4.38	9.12	3	14	4	8.12	7.83
2	9	2	10.60	10.60	2	2	6	37.47	39.44	3	14	1	15.33	13.32	3	15	4	1.89	1.61
2	10	2	11.69	9.23	2	3	6	37.84	37.29	3	15	1	1.89	6.04	3	0	5	1.89	4.42
2	0	3	22.55	25.99	2	4	6	40.14	39.94	3	16	1	4.29	7.07	3	1	5	5.34	6.37
2	1	3	41.10	40.82	2	5	6	31.65	29.65	3	0	2	75.43	68.77	3	2	5	1.89	2.86
2	2	3	11.26	5.86	2	6	6	31.76	29.44	3	1	2	116.69	114.69	3	3	5	6.27	7.32
2	3	3	29.11	29.55	2	7	6	22.14	21.23	3	2	2	47.03	41.92	3	4	5	1.89	3.66
2	4	3	2.26	2.91	2	8	6	26.33	23.75	3	3	2	92.72	89.32	3	5	5	1.89	2.51
2	5	3	28.12	27.06	2	9	6	22.03	18.19	3	4	2	57.65	58.91	3	6	5	1.89	2.83
2	6	3	15.88	12.34	2	10	6	22.46	18.39	3	5	2	81.39	79.85	3	7	5	1.89	2.15
2	7	3	23.99	23.57	2	11	6	15.90	13.41	3	6	2	35.22	37.39	3	8	5	1.89	2.64
2	8	3	7.03	8.38	2	12	6	14.54	12.29	3	7	2	72.57	70.20	3	9	5	1.89	3.29
2	9	3	16.82	14.79	2	13	6	8.98	8.23	3	8	2	30.43	33.36	3	10	5	1.89	2.07
2	10	3	2.26	1.32	2	0	7	13.47	12.27	3	9	2	44.06	43.99	3	11	5	1.89	1.78
2	11	3	9.50	8.29	2	1	7	34.16	31.32	3	10	2	23.59	24.85	3	12	5	1.89	1.76
2	12	3	2.26	2.95	2	2	7	12.63	11.91	3	11	2	30.48	30.30	3	13	5	1.89	1.78
2	13	3	8.14	6.41	2	3	7	31.24	28.20	3	12	2	15.01	16.43	3	14	5	26.20	31.08
2	0	4	43.35	45.80	2	4	7	13.82	10.75	3	13	2	23.70	21.93	3	0	6	16.40	18.15
2	1	4	34.54	37.16	2	5	7	27.54	24.48	3	14	2	11.20	11.46	3	1	6	25.69	27.05
2	2	4	32.27	30.29	2	6	7	8.71	9.24	3	15	2	13.18	13.53	3	2	6	19.23	19.48
2	3	4	31.03	32.57	2	7	7	21.97	18.40	3	0	3	94.65	89.63	3	3	6	24.01	25.13
2	4	4	38.27	37.52	2	8	7	7.79	7.47	3	1	3	82.87	82.87	3	4	6	15.40	15.96
2	5	4	28.30	28.24	2	9	7	16.90	13.74	3	2	3	94.17	90.93	3	5	6	19.91	91.53
2	6	4	31.02	27.93	2	10	7	6.26	5.63	3	3	3	69.30	70.04	3	6	6	12.75	11.84
2	7	4	26.98	24.29	2	11	7	10.47	9.07	3	4	3	82.49	81.50	3	7	6	16.14	14.78
2	8	4	29.83	24.76	2	1	9	19.81	16.28	3	5	3	61.53	65.50	3	8	6	10.18	10.16
2	9	4			2	2	9	8.43	8.10	3	6	3	59.45	61.91	3	9	6	11.73	10.17

(Fortgesetzt)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

3	1	6	6.89	F _{calc}	7.70	F _{calc}	73.68	F _{calc}	11.12	F _{calc}	11.12	F _{calc}	17.93
3	1	6	5.80	F _{obs}	6.58	F _{obs}	41.24	F _{obs}	12.47	F _{obs}	12.47	F _{obs}	16.26
3	0	7	28.01	F _{obs}	29.25	F _{obs}	62.15	F _{obs}	58.47	F _{obs}	58.47	F _{obs}	2.53
3	1	7	26.90	F _{obs}	27.79	F _{obs}	23.80	F _{obs}	12.56	F _{obs}	12.56	F _{obs}	8.33
3	2	7	30.49	F _{obs}	31.34	F _{obs}	48.24	F _{obs}	45.57	F _{obs}	45.57	F _{obs}	59.64
3	3	7	24.22	F _{obs}	25.03	F _{obs}	22.83	F _{obs}	10.21	F _{obs}	10.21	F _{obs}	27.69
3	3	4	31.57	F _{obs}	29.81	F _{obs}	32.72	F _{obs}	36.76	F _{obs}	36.76	F _{obs}	51.92
3	5	7	23.38	F _{obs}	22.90	F _{obs}	13.80	F _{obs}	8.59	F _{obs}	8.59	F _{obs}	22.20
3	6	7	23.85	F _{obs}	22.27	F _{obs}	22.79	F _{obs}	27.33	F _{obs}	27.33	F _{obs}	19.22
3	7	7	18.27	F _{obs}	17.88	F _{obs}	9.33	F _{obs}	2.56	F _{obs}	2.56	F _{obs}	46.13
3	8	7	19.37	F _{obs}	17.73	F _{obs}	15.04	F _{obs}	16.63	F _{obs}	16.63	F _{obs}	37.23
3	9	7	15.13	F _{obs}	14.27	F _{obs}	3.27	F _{obs}	30.05	F _{obs}	30.05	F _{obs}	13.82
3	10	7	16.13	F _{obs}	14.50	F _{obs}	46.66	F _{obs}	14.43	F _{obs}	14.43	F _{obs}	29.79
3	1	7	8.38	F _{obs}	9.97	F _{obs}	8.45	F _{obs}	17.45	F _{obs}	17.45	F _{obs}	10.74
3	0	8	14.10	F _{obs}	13.96	F _{obs}	52.33	F _{obs}	36.45	F _{obs}	36.45	F _{obs}	24.17
3	1	8	23.89	F _{obs}	25.94	F _{obs}	3.45	F _{obs}	29.90	F _{obs}	29.90	F _{obs}	23.07
3	2	8	12.71	F _{obs}	12.43	F _{obs}	41.34	F _{obs}	14.22	F _{obs}	14.22	F _{obs}	5.78
3	3	8	24.60	F _{obs}	23.03	F _{obs}	5.65	F _{obs}	30.47	F _{obs}	30.47	F _{obs}	16.39
3	4	8	12.24	F _{obs}	12.45	F _{obs}	27.17	F _{obs}	13.16	F _{obs}	13.16	F _{obs}	21.20
3	5	8	20.38	F _{obs}	21.46	F _{obs}	1.42	F _{obs}	23.25	F _{obs}	23.25	F _{obs}	31.26
3	6	8	9.89	F _{obs}	10.55	F _{obs}	23.19	F _{obs}	7.34	F _{obs}	7.34	F _{obs}	15.51
3	7	8	16.41	F _{obs}	17.02	F _{obs}	2.56	F _{obs}	18.93	F _{obs}	18.93	F _{obs}	31.90
3	8	8	8.85	F _{obs}	9.07	F _{obs}	16.40	F _{obs}	2.56	F _{obs}	2.56	F _{obs}	5.90
3	9	8	13.02	F _{obs}	13.42	F _{obs}	1.21	F _{obs}	12.88	F _{obs}	12.88	F _{obs}	25.77
3	0	9	15.63	F _{obs}	14.81	F _{obs}	9.58	F _{obs}	68.81	F _{obs}	68.81	F _{obs}	27.28
3	1	9	6.56	F _{obs}	6.54	F _{obs}	20.22	F _{obs}	22.21	F _{obs}	22.21	F _{obs}	10.29
3	2	9	13.73	F _{obs}	13.49	F _{obs}	27.00	F _{obs}	57.79	F _{obs}	57.79	F _{obs}	20.87
3	3	9	5.89	F _{obs}	6.10	F _{obs}	11.79	F _{obs}	5.42	F _{obs}	5.42	F _{obs}	7.74
3	4	9	12.39	F _{obs}	11.82	F _{obs}	31.30	F _{obs}	11.33	F _{obs}	11.33	F _{obs}	17.44
3	5	9	5.20	F _{obs}	5.59	F _{obs}	7.34	F _{obs}	50.77	F _{obs}	50.77	F _{obs}	3.06
3	6	9	10.62	F _{obs}	10.62	F _{obs}	23.20	F _{obs}	9.30	F _{obs}	9.30	F _{obs}	12.99
4	1	0	85.84	F _{obs}	94.49	F _{obs}	13.32	F _{obs}	44.73	F _{obs}	44.73	F _{obs}	17.03
4	2	0	75.08	F _{obs}	79.19	F _{obs}	13.65	F _{obs}	13.35	F _{obs}	13.35	F _{obs}	8.65
4	3	0	67.27	F _{obs}	69.65	F _{obs}	27.42	F _{obs}	8.09	F _{obs}	8.09	F _{obs}	5.54
4	4	0	98.08	F _{obs}	89.08	F _{obs}	65.28	F _{obs}	20.89	F _{obs}	20.89	F _{obs}	11.31
4	5	0	74.16	F _{obs}	68.83	F _{obs}	21.06	F _{obs}	17.24	F _{obs}	17.24	F _{obs}	7.94
4	6	0	54.85	F _{obs}	52.90	F _{obs}	59.17	F _{obs}	2.53	F _{obs}	2.53	F _{obs}	11.00
4	7	0	65.38	F _{obs}	62.57	F _{obs}	24.04	F _{obs}	10.61	F _{obs}	10.61	F _{obs}	23.13
4	8	0	38.66	F _{obs}	41.16	F _{obs}	50.52	F _{obs}	5.85	F _{obs}	5.85	F _{obs}	3.37
4	9	0	41.60	F _{obs}	42.07	F _{obs}	16.86	F _{obs}	82.82	F _{obs}	82.82	F _{obs}	25.14
4	10	0	29.93	F _{obs}	30.34	F _{obs}	40.89	F _{obs}	1.90	F _{obs}	1.90	F _{obs}	.86
4	11	0	29.08	F _{obs}	28.10	F _{obs}	14.31	F _{obs}	72.61	F _{obs}	72.61	F _{obs}	21.64
4	12	0	17.82	F _{obs}	17.85	F _{obs}	30.19	F _{obs}	2.00	F _{obs}	2.00	F _{obs}	2.00
4	13	0	22.24	F _{obs}	21.17	F _{obs}	11.00	F _{obs}	11.99	F _{obs}	11.99	F _{obs}	17.70
4	14	0	7.97	F _{obs}	10.62	F _{obs}	21.16	F _{obs}	63.71	F _{obs}	63.71	F _{obs}	2.17
4	15	0	13.36	F _{obs}	13.27	F _{obs}	7.51	F _{obs}	.76	F _{obs}	.76	F _{obs}	14.41
4	0	1	88.74	F _{obs}	98.07	F _{obs}	14.44	F _{obs}	51.20	F _{obs}	51.20	F _{obs}	3.52
4	1	1	43.24	F _{obs}	47.02	F _{obs}	66.17	F _{obs}	2.34	F _{obs}	2.34	F _{obs}	25.01
4	2	1	75.44	F _{obs}	83.56	F _{obs}	16.68	F _{obs}	37.73	F _{obs}	37.73	F _{obs}	4.26
4	3	1	48.80	F _{obs}	42.69	F _{obs}	66.80	F _{obs}	4.23	F _{obs}	4.23	F _{obs}	23.57
4	4	1		F _{obs}		F _{obs}		F _{obs}	26.01	F _{obs}	26.01	F _{obs}	3.34
4	5	1		F _{obs}		F _{obs}		F _{obs}	2.02	F _{obs}	2.02	F _{obs}	20.48
4	6	1		F _{obs}		F _{obs}		F _{obs}	2.53	F _{obs}	2.53	F _{obs}	17.21

H	K	L	F _{Obs}	F _{Calc}	H	K	L	F _{Obs}	F _{Calc}	H	K	L	F _{Obs}	F _{Calc}
5	6	8	2.53	2.40	6	7	3	2.63	.20	7	0	2	37.30	30.34
5	7	8	13.24	16.55	6	8	3	2.63	3.51	7	1	2	52.07	49.79
5	0	9	11.83	14.17	6	9	3	2.63	1.97	7	2	2	33.89	29.55
5	1	9	2.53	1.68	6	10	3	2.63	3.37	7	3	2	45.97	48.02
5	2	9	11.55	13.43	6	0	4	20.26	21.16	7	4	2	23.63	22.65
6	1	0	68.47	60.25	6	1	4	33.56	38.88	7	5	2	34.09	40.74
6	2	0	2.63	4.42	6	2	4	19.42	21.96	7	6	2	23.22	22.31
6	3	0	62.75	54.81	6	3	4	33.60	36.11	7	7	2	24.68	31.36
6	4	0	2.63	4.68	6	4	4	17.00	17.01	7	8	2	14.83	16.53
6	5	0	49.57	49.01	6	5	4	31.06	31.30	7	9	2	18.14	24.59
6	6	0	5.10	6.45	6	6	4	18.11	15.36	7	10	2	12.14	10.93
6	7	0	39.12	39.25	6	7	4	24.34	25.02	7	11	2	10.13	17.55
6	8	0	2.63	4.08	6	8	4	12.03	11.11	7	12	2	7.27	7.95
6	9	0	27.51	30.65	6	9	4	18.92	19.02	7	0	3	43.84	40.31
6	10	0	2.63	.64	6	10	4	8.19	7.49	7	1	3	12.30	19.15
6	11	0	20.39	22.26	6	11	4	12.12	13.47	7	2	3	38.14	37.93
6	12	0	2.63	1.99	6	0	5	39.75	47.35	7	3	3	17.08	13.53
6	13	0	12.82	15.45	6	1	5	12.64	17.52	7	4	3	32.10	34.71
6	0	1	55.21	52.05	6	2	5	36.15	44.97	7	5	3	13.79	10.65
6	1	1	16.98	12.98	6	3	5	17.96	19.56	7	6	3	25.23	29.58
6	2	1	54.02	48.06	6	4	5	35.62	40.38	7	7	3	10.00	9.91
6	3	1	9.03	10.25	6	5	5	13.81	14.43	7	8	3	18.79	23.76
6	4	1	46.13	45.27	6	6	5	31.19	33.66	7	9	3	5.88	7.61
6	5	1	7.92	7.62	6	7	5	13.16	10.83	7	10	3	12.97	17.77
6	6	1	33.98	37.25	6	8	5	23.47	26.25	7	11	3	6.66	6.36
6	7	1	12.83	10.32	6	9	5	10.34	8.24	7	1	4	16.95	16.62
6	8	1	27.42	29.55	6	10	5	16.83	19.13	7	2	4	8.95	8.48
6	9	1	2.63	5.00	6	0	6	2.63	1.81	7	3	4	12.00	13.80
6	10	1	19.99	22.05	6	1	6	25.98	30.87	7	4	4	7.84	7.90
6	11	1	2.63	4.26	6	2	6	2.63	4.76	7	5	4	11.07	13.33
6	12	1	14.94	15.38	6	3	6	24.81	28.67	7	6	4	5.55	5.55
6	0	2	22.79	20.50	6	4	6	12.63	4.33	7	7	4	2.48	2.48
6	1	2	34.65	32.91	6	5	6	22.73	25.12	7	8	4	9.72	9.72
6	2	2	30.48	26.10	6	6	6	2.63	2.59	7	9	4	12.00	13.80
6	3	2	31.75	30.02	6	7	6	18.97	20.46	7	10	4	7.84	7.90
6	4	2	26.47	22.90	6	8	6	2.63	2.04	7	11	4	16.95	16.62
6	5	2	29.77	25.36	6	9	6	12.69	15.75	7	12	4	8.95	8.48
6	6	2	14.04	15.58	7	0	1	43.34	37.34	7	13	4	11.07	13.33
6	7	2	20.12	19.33	7	1	1	28.84	28.53	7	14	4	5.55	5.55
6	8	2	14.62	11.25	7	2	1	37.52	37.05	7	15	4	2.48	2.48
6	9	2	17.07	14.38	7	3	1	21.31	22.39	7	16	4	9.72	9.72
6	10	2	10.23	9.23	7	4	1	33.59	34.20	7	17	4	12.00	13.80
6	11	2	7.17	9.64	7	5	1	20.40	19.69	7	18	4	7.84	7.90
6	0	3	2.63	4.10	7	6	1	23.02	25.82	7	19	4	16.95	16.62
6	1	3	2.63	2.39	7	7	1	19.01	18.27	7	20	4	8.95	8.48
6	2	3	2.63	4.08	7	8	1	16.60	19.98	7	21	4	11.07	13.33
6	3	3	7.14	7.66	7	9	1	11.03	11.03	7	22	4	5.55	5.55
6	4	3	2.63	4.40	7	10	1	12.16	14.71	7	23	4	2.48	2.48
6	5	3	2.63	4.27	7	11	1	6.60	7.48	7	24	4	9.72	9.72
6	6	3	2.63	3.85	7	12	1	6.12	9.46	7	25	4	12.00	13.80

Beschreibung und Diskussion der Struktur

(a) Orts- und Temperaturparameter

In Tabelle 3 sind die Ortsparameter, in Tabelle 4 die Temperaturparameter aufgeführt.

TABELLE 3

ORTSPARAMETER (in Klammern steht die Standardabweichung (σ) der letzten Dezimale)

	x	y	z
In	0.2032(2)	0.25	0.3464(1)
S	0.2680(7)	0.25	0.0381(6)
O	-0.0124(15)	0.25	0.1307(13)
C(1)	0.0757(24)	0.25	0.0099(19)
C(2)	0.0180(29)	0.25	-0.1554(34)
C(3)	0.1647(20)	0.1061(11)	0.4298(19)
C(4)	0.2453(24)	0.0277(14)	0.3458(25)
H(2)	-0.0991	0.25	-0.1526
H(3)	0.1995	0.1007	0.5438
H(4)	0.3599	0.0374	0.3527

TABELLE 4

TEMPERATURPARAMETER (die β -Werte sind mit 10^4 multipliziert)

Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch den Ausdruck $T = \exp. [-(\beta_{11} \cdot h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2\beta_{12} hk + 2\beta_{13} hl + 2\beta_{23} kl)]$

	B	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
In	4.91	149	68	164	0	10	0
S	6.36	136	118	175	0	33	0
O	5.43	172	72	166	0	54	0
C(1)	4.63						
C(2)	9.16						
C(3)	8.13						
C(4)	11.75						

Die Kohlenstoffatome C(3) und C(4) sind C_{α} - und C_{β} -Atome der Äthylgruppen; C(2) ist das C-Atom der Methylgruppe des Thioacetats. Die Parameter der dazugehörigen Wasserstoffatome (die hier denselben Index tragen) sind berechnete Werte. Da bei dieser Strukturuntersuchung nur ein Hinweis für die Orientierung der Alkylwasserstoffe erhalten wurde, sind in Tabelle 3 nur ein H-Atom der Methylgruppe und zwei H-Atome der Äthylgruppe aufgeführt, welche die optimale Orientierung kennzeichnen. Für die Rechnung erhielten die H-Atome den Temperaturfaktor des zugehörigen C-Atoms.

(b) Abstände

In Tabelle 5 sind die wichtigsten Abstände und Winkel aufgeführt. Aus den Fig. 1 und 2 sind die zu den Abständen und Winkeln gehörenden Bezeichnungen der Tabelle zu ersehen.

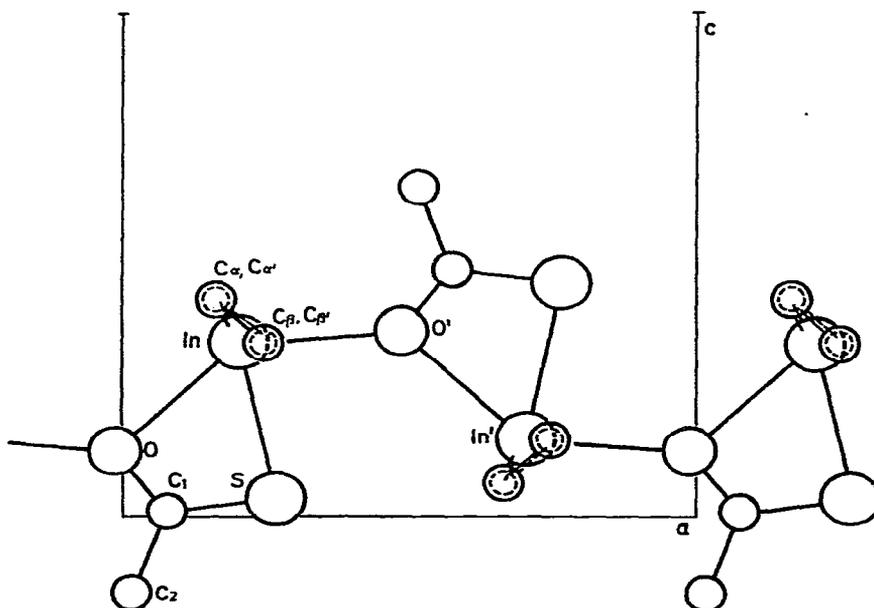
TABELLE 5

ABSTÄNDE UND WINKEL (in Klammern Standardabweichung der Abstände in der letzten Dezimale)

Abstand (\AA)		Winkel ($^\circ$)	
In-S	2.632(6)	O-In-S	58.0°
In-O	2.582(15)	C(1)-O-In	97.3°
C(1)-S	1.668(25)	C(1)-S-In	85.9°
C(1)-O	1.260(25)	O-C(1)-S	118.8°
C(1)-C(2)	1.466(39)	O-C(1)-C(2)	123.4°
In-C(3)	2.135(13)	S-C(1)-C(2)	117.8°
C(3)-C(4)	1.465(25)	C(3)-In-C(3')	137.7°
In-O'	2.450(15)	C(4)-C(3)-In	117.5°
		C(3)-In-O	110.6°
		In-O'-In'	131.3°

Aus Fig. 1 und Fig. 2 ist ersichtlich, dass Indium mit der Thioacetatgruppe einen ebenen Vierring bildet. In der Elementarzelle befinden sich vier solcher Ringe, von denen jeweils zwei in den zu (010) Parallelen Ebenen in $y=1/4$ bzw. $y=3/4$ (Spiegelebenen der Zelle) liegen. Die Ringatome befinden sich in einer der vierzähligen Lagen der Raumgruppe. Die Äthylgruppen sind spiegelsymmetrisch zu diesen Ebenen angeordnet und besetzen die allgemeine achtzählige Lage.

Der Indium-Sauerstoff-Abstand innerhalb einer Formeleinheit ist allerdings in der gleichen Größenordnung wie der Abstand dieses Sauerstoffs zum Zentralatom des benachbarten Vierrings und gehört somit zwei Indiumatomen gemeinsam an (Sauerstoff hat die KZ 3). Ganz analoge Verhältnisse wurden sowohl bei $(C_2H_5)_2-$

Fig. 1. Schnitt parallel (010) in $y=0.25$. Die Äthylgruppen sind auf diese Ebene projiziert.

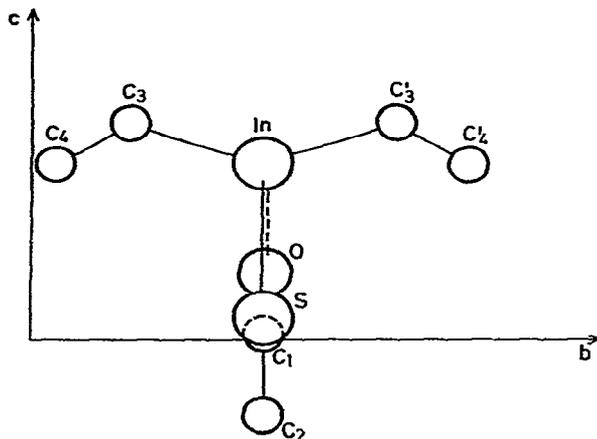


Fig. 2. Projektion eines Moleküls auf (100).

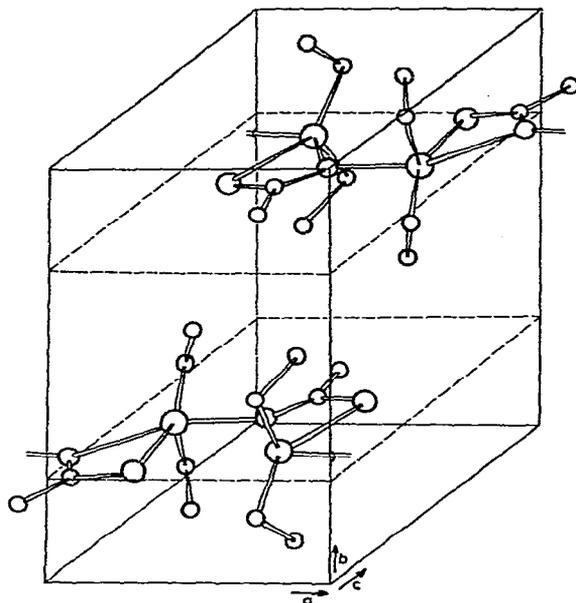


Fig. 3. Packung der Moleküle in der Elementarzelle.

InOOCCH_3 (orthorhomb. $Pnma$)³, als auch bei $(\text{CH}_3)_2\text{InOSCCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{GaOSCCH}_3$ (beide orthorhomb. $Cmcm$)⁶ und $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}]_2\text{C}_2\text{O}_4$ (triklin PI)⁷ gefunden. Im Diäthylindium-thioacetat hat das Zentralatom damit die für Indium nicht ungewöhnliche Koordinationszahl 5. Die einzelnen Koordinationspolyeder sind durch gemeinsame Sauerstoffe verknüpft.

Die Figur 3 gibt schematisch die Packung der Ringe in der Zelle wieder.

IV. EXPERIMENTELLES

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte nach^{1,2}. Sie können entweder durch Umkristallisation aus Benzol oder durch Sublimation gereinigt werden.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InOSCCH}_3$ wurden durch Sublimation im Vakuum bei $80^\circ/10^{-3}$ mm Hg erhalten.

Zur Ermittlung der Kristalldaten dienten Dreh-, Präzessions- und mit KCl gezeichnete Weissenberg-Aufnahmen.

Bei der Intensitätsmessung machte sich die Zersetzung der Kristalle im Röntgenlicht nachteilig bemerkbar. Es wurden Intensitäten der Schichten $0kl-7kl$ des reziproken Gitters photographisch registriert. Dafür waren drei Kristalle der Abmessungen $0.012 \times 0.018 \times 0.15$, $0.015 \times 0.020 \times 0.12$ und $0.01 \times 0.012 \times 0.18$ (jeweils cm) notwendig. Eine Bürger-Präzessionsaufnahme der reziproken Gitterebene $h0l$ wurde zur gemeinsamen Skalierung aller Intensitäten verwendet.

Die registrierten Schwärzungen wurden mit einem Mikrophotometer gemessen und mit Hilfe einer Eichskala in Intensitäten umgerechnet. Ferner berechneten

wir mittlere Filmkorrelationsfaktoren, mit denen die auf hintereinanderliegenden Filmen gemessenen Werte zusammengefasst und gemittelt werden konnten. Ausser der Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde noch eine Absorptionskorrektur angebracht, die den deutlich rechteckigen Querschnitt der Kristalle berücksichtigte. Für diese und nachfolgende Rechnungen wurde unser Algol-Programmsystem⁸ beim Recheninstitut der Universität Stuttgart benutzt. Bei Strukturfaktorrechnungen wurden für die Atomformfaktoren die Werte von Hanson u.a.⁹ verwendet.

DANK

Wir danken den Herren Prof. Dr. E. Allenstein und Prof. Dr. E. Fluck, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Universitätsdozent Dr. J. Weidlein danken wir für anregende Diskussionsbeiträge.

LITERATUR

- 1 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 378 (1970) 245.
- 2 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 181.
- 3 H. D. Hausen und H. U. Schwering, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, im Druck.
- 4 E. W. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1737.
- 5 *Interatomic Distances*, Special Publication Nr. 18, 1965.
- 6 H. D. Hausen und H. J. Guder, unveröffentlicht.
- 7 H. D. Hausen und K. Metz, unveröffentlicht.
- 8 K. Krogmann, R. Mattes und H. Thurn, *Algol-Programmsystem für Kristallstrukturbestimmungen, eingerichtet für Telefunken TR4*, 1966, unveröffentlicht.
- 9 H. P. Hanson, F. Hermann, J. D. Lea und S. Skillman, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 1044.