

Darstellung und Eigenschaften von Alkyl- und Arylthioindanen

Gerhard G. Hoffmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. Juni 1987)

Abstract

The reaction of InPh_3 with the thiols $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SH}$, $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$, PhSH or PhCH_2SH or with the α,ω -dithiols $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ and $\text{HSCH}_2\text{SCH}_2\text{SH}$ in different molar ratios and the reactions of InCl_3 with the trimethylsilylorganylsulfides $(\text{CH}_3)_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ or $(\text{CH}_3)_3\text{SiSPh}$ in different molar ratios, and the reactions of phenylindium diiodide PhInI_2 with the thiols CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{SH}$ or $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$ have been investigated. The resulting reaction products are described. The results are compared with those of the analogous reactions of the corresponding aluminium and gallium compounds.

The spectra and some physical and chemical properties of the new compounds are described.

Zusammenfassung

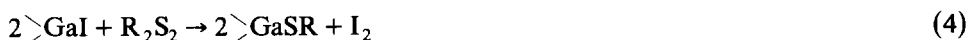
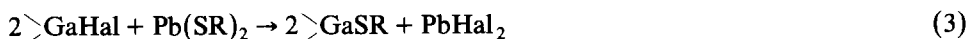
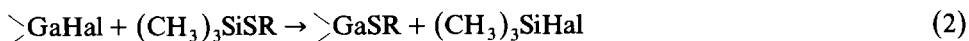
Die Reaktionen von InPh_3 mit den Thiolen $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SH}$, $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$, PhSH und PhCH_2SH und den α,ω -Dithiolen $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ und $\text{HSCH}_2\text{SCH}_2\text{SH}$ in verschiedenen molaren Verhältnissen sowie die Reaktionen von InCl_3 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiSPh}$, ebenfalls in verschiedenen molaren Verhältnissen und die Reaktionen von PhInI_2 mit den Thiolen CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{SH}$ und $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$ wurden untersucht. Die daraus resultierenden Reaktionsprodukte werden beschrieben. Die Ergebnisse werden mit denen der analogen Reaktionen der entsprechenden Aluminium- und Gallium-Verbindungen verglichen.

Spektren sowie einige physikalische und chemische Eigenschaften der neuen Verbindungen werden diskutiert.

Einleitung

In einer Reihe von Arbeiten konnte gezeigt werden, dass Galliumthiolate auf recht unterschiedlichen Wegen synthetisiert werden können [1–21]. Mit Hilfe dieser

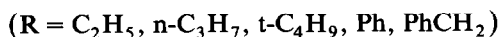
Reaktionen ist es inzwischen möglich, alle denkbaren Mono-, Bis- und Trithiolate der Zusammensetzung RSGaHal_2 , $(\text{RS})_2\text{GaHal}$, $\text{Ga}(\text{SR})_3$, $\text{R}'_2\text{GaSR}$, $\text{R}'\text{Ga}(\text{SR})_2$ sowie $\text{R}'(\text{RS})\text{GaHal}$ mit $\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl, Aryl}$ und $\text{Hal} = \text{Cl, Br, I}$ zu synthetisieren. Als Edukte eignen sich dabei auf der Seite der Galliumverbindungen sowohl die Galliumtrihalogenide GaHal_3 und Galliumtriorganyle GaR_3 als auch die gemischten Organylgalliumdihalogenide RGaHal_2 und Diorganylgalliumhalogenide R_2GaHal . Als thiolathaltige Spezies können die freien Thiole RSH , Trimethylsilylorganylsulfide $(\text{CH}_3)_3\text{SiSR}$, Bleibis(organylthiolate) $\text{Pb}(\text{SR})_2$ sowie in Spezialfällen Diorganyldisulfide R_2S_2 zum Einsatz gebracht werden. Bei geeigneter Kombination der Edukte sind damit sowohl Reaktionen an der Gallium-Kohlenstoff-Bindung als auch solche an der Gallium-Halogen-Bindung möglich, was allgemein durch die Gleichungen 1–4 zum Ausdruck gebracht werden kann.



Die Umsetzungen von Indiumtriiodid mit organischen Disulfiden nach Gl. 4 [8] haben nun gezeigt, dass eine Übertragung der Reaktionen (1) bis (4) auf die analogen Indiumverbindungen nicht immer möglich sein muss. Da darüber hinaus in der Literatur bisher nur sehr wenig Informationen über Darstellung und Eigenschaften von Indiumthiolaten zu finden sind [3,5,8,22–26], scheint es durchaus sinnvoll, die Reaktionen (1) und (2) mit den entsprechenden Indiumverbindungen eingehender zu untersuchen. Im folgenden wurden dabei zunächst die Untersuchungen auf das Verhalten von Indiumtriphenyl (I) gegen Thiole und α, ω -Dithiole, die Einwirkung von Indiumtrichlorid (II) auf Trimethylsilylorganylsulfide sowie die Reaktionen zwischen Phenylindiumdiiodid (III) und Thiolen begrenzt.

Reaktionen

Bei der Einwirkung von Thiolen auf I im molaren Verhältnis 1/1 in Benzol oder Toluol als Lösungsmittel bilden sich bereits bei Raumtemperatur nach



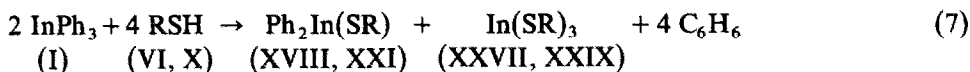
in guten Ausbeuten die erwarteten Diphenyl(organylthio)indane XVII–XXI neben Benzol. Die Verbindungen lassen sich leicht isolieren und analysenrein aufarbeiten.

Setzt man das Thiol im zweifachen Überschuss ein, dann gelangt man überraschenderweise nicht nach



zu den entsprechenden Phenylbis(organylthio)indanen, wie dies in [3] beschrieben wird. Man kann vielmehr jeweils zwei verschiedene Verbindungen isolieren, deren Analysendaten und physikalische Eigenschaften zeigen, dass es sich um die Di-

phenyl(organylthio)indane und Tris(organylthio)indane handelt. Allgemein lässt sich also ein Reaktionsverlauf nach



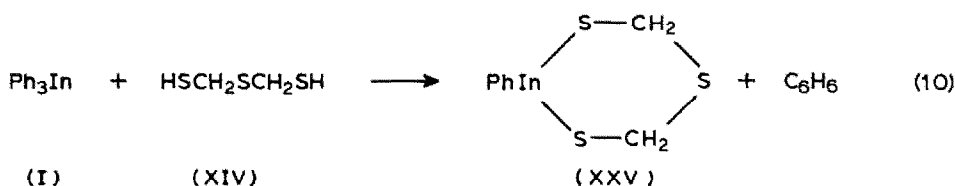
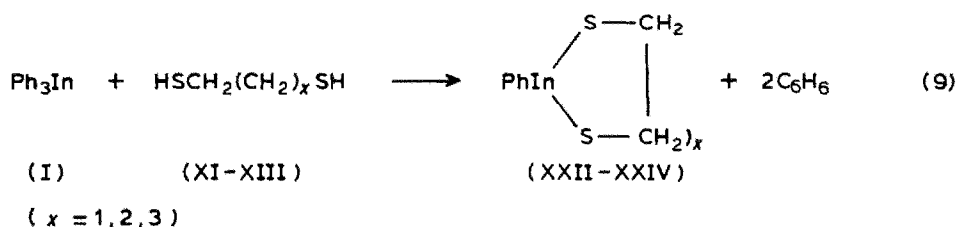
(R = n-C₃H₇, CH₂Ph)

formulieren. Im Verlauf der Umsetzung fällt das Tris(organylthio)indan aus, während das Diphenyl(organylthio)indan in Lösung bleibt; auf diese Weise lassen sich die beiden Reaktionsprodukte leicht und quantitativ voneinander trennen. Eine Erklärung für diesen auf den ersten Blick ungewöhnlichen Reaktionsverlauf könnte mit der Symmetrisierungsreaktion nach



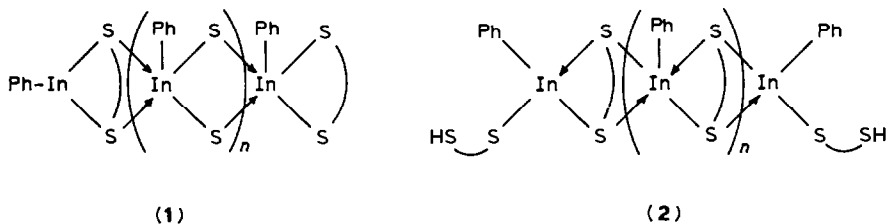
gegeben werden. Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt dabei vollkommen auf der rechten Seite, da das unlösliche Tris(organylthio)indan aus der Reaktionslösung ausfällt und damit dem Gleichgewicht entzogen wird. Bei den analogen Galliumverbindungen ist die Löslichkeit aller Komponenten ausreichend, so dass dieses Verhalten bei Phenylbis(organylthio)gallanen nicht beobachtet wird [14]. Darüber hinaus ist die Stabilität der asymmetrischen Galliumthiolate des Typs R'Ga(SR)₂ (die Verbindungen liegen sicher nicht monomer, sondern über die Thiolatgruppen verbrückt vor) ganz offensichtlich sehr viel grösser als die der entsprechenden Indiumverbindungen, was darauf zurückgeführt werden kann, dass beim Gallium in diesen Fällen die Koordinationszahl 4 dominiert, während beim Indium sehr oft eine Erhöhung der Koordinationszahl über 4 hinaus beobachtet werden kann.

Reaktionen von I mit α,ω-Dithiolen im molaren Verhältnis 1/1 lassen sich ebenfalls leicht erreichen, was nach



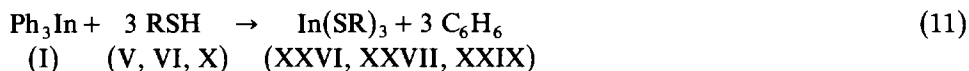
formuliert werden kann. Die entsprechenden Verbindungen fallen allerdings bereits während der Reaktion aus der Reaktionslösung aus und sind im allgemeinen in den gängigen organischen Lösungsmitteln äusserst schlecht löslich. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass diese Verbindungen polymer vorliegen. Es müssen dabei

verschiedene Polymerisierungsmöglichkeiten (wie z.B. **1** und **2** andeuten) diskutiert werden. Einheitlich bei allen Polymeren ist die Erhöhung der Koordinationszahl am Indium in der Kette über 4 hinaus. Die beiden wiedergegebenen Polymeren **1** und **2** unterscheiden sich prinzipiell nur durch Kettenanfang und Kettenende. Die Phenylreste am Indium in der Kette können darüber hinaus *cis* oder alternierend *cis/trans* zueinander stehen, aber auch eine unregelmässige Anordnung kann nicht ausgeschlossen werden. Eine endgültige Aufklärung der richtigen Struktur steht noch aus.



Ähnliche "Dithiolat"-Komplexe des Indiums konnten über andere Darstellungswege bereits früher synthetisiert werden, wobei jedoch auch hier keine Anhaltspunkte zur exakten Struktur dieser Verbindungen gegeben werden konnten [27–32].

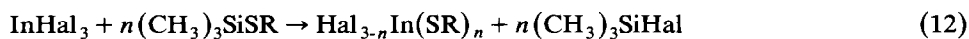
Die Umsetzungen von I mit Thiolen im molaren Verhältnis 1/3 führen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln nach



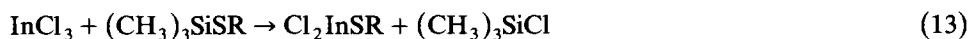
(R = C₂H₅, n-C₃H₇, CH₂Ph)

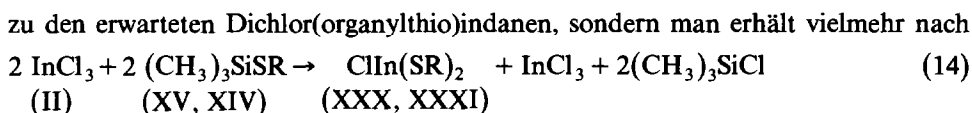
zu den entsprechenden Tris(organylthio)-Verbindungen, die bereits während der Darstellung aus den Reaktionslösungen ausfallen und alle sehr schwer löslich sind, was auch hier auf eine polymere Zusammensetzung der Verbindungen hindeutet. Die entsprechenden Galliumverbindungen fallen bei der Präparation nicht aus dem Reaktionsmedium aus und sind auch nach ihrer Isolierung noch lange Zeit gut in vielen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Erst mit zunehmender Lagerung polymerisieren diese Verbindungen und lassen sich dann nur noch schwer in unpolaren Lösungsmitteln aufnehmen [6,7,14]. Als Fazit dieser recht ausgeprägten Unterschiede zwischen Gallium- und Indiumverbindungen lässt sich bemerken, dass die Erhöhung der Koordinationszahl über 4 hinaus und damit eine koordinative Absättigung am Indium wesentlich leichter erreicht wird als am Gallium.

Eine weitere Darstellungsmethode von Indiumthiolaten ist mit der doppelten Umsetzung der Indiumtrihalogenide mit Trimethylsilylorganylsulfiden gegeben. Im Verlauf dieser Reaktion sollten bei unterschiedlicher Stöchiometrie der Edukte zueinander allgemein nach



alle denkbaren Mono-, Bis- und Tris(organylthio)indane gebildet werden, wie dies bei der analogen Reaktion von Galliumtrichlorid mit den Trimethylsilylorganylsulfiden eindeutig gefunden werden konnte [6,21]. Die Umsetzungen von Indiumtrichlorid (II) mit Trimethylsilylorganylsulfiden im molaren Verhältnis 1/1 in Benzol als Reaktionsmedium führen überraschenderweise nicht nach

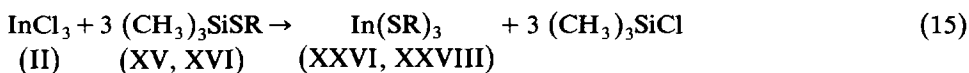




(R = C₂H₅, Ph)

die Chlorbis(organylthio)indane neben unumgesetztem II. Zur Trennung der beiden in Benzol schlecht löslichen Indiumverbindungen kann das Produktgemisch mit Ether extrahiert werden, II wird dabei als Etherat ausgewaschen.

Setzt man II mit den Trimethylsilylorganylsulfiden im molaren Verhältnis 1/3 um, dann erhält man ohne Schwierigkeit in siedendem Lösungsmittel nach



(R = C₂H₅, Ph)

die entsprechenden, nahezu unlöslichen Tris(organylthio)indane. Alle Reaktionen von II mit Trimethylsilylorganylsulfiden lassen sich im übrigen bequem ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen, da im Verlaufe der Reaktion die entsprechenden Protonensignale der Thiolat-Gruppen verschwinden.

Ein Grund für die auf den ersten Blick ungewöhnliche Reaktivität von II kann in seiner schlechten Löslichkeit in Benzol liegen. Hat sich allerdings einmal II aus dem Kristallverband gelöst und mit dem Trimethylsilylorganylsulfid umgesetzt, dann reagiert das intermediär gebildete 1:1-Addukt sofort unter Trimethylchlorsilan-Abspaltung weiter zum recht gut löslichen Dichlor(organylthio)indan, das dann in einer Konkurrenzreaktion zu II mit Trimethylsilylorganylsulfid zum schlecht löslichen Chlorbis(organylthio)indan weiterreagiert. Erst wenn das Trimethylsilylorganylsulfid im dreifachen oder grösseren Überschuss eingesetzt wird, bildet sich schliesslich das Tris(organylthio)indan, welches ebenfalls extrem schlecht löslich ist.

Wie Vorversuche gezeigt haben, reagiert Indiumtriiodid mit den Trimethylorganylsulfiden nur unter Bildung der entsprechenden 1:1-Addukte, die alle sehr gut löslich sind. Beim Versuch, diese Addukte in Substanz zu isolieren, zerfallen sie allerdings selbst unter sehr schonenden Bedingungen leicht in die Edukte. Diiod(organylthio)indane können also offensichtlich auf diese Weise nicht erhalten werden [33].

Vergleicht man das Verhalten der Aluminium-, Gallium- und Indiumtrihalogenide gegen Trimethylsilylorganylsulfide miteinander, so lässt sich erkennen, dass sowohl die Löslichkeit der Metall(III)halogenide in Benzol als auch deren Koordinationsverhalten gegen das "weiche" Lewis-basische Schwefelatom der Trimethylsilylorganylsulfide sowie die Metall-Halogen- und Silicium-Halogen-Bindungsstärken (Tab. 1, [34–36]) eine wesentliche Rolle spielen, denn diese Faktoren entscheiden in einem Wechselspiel, auf welcher Stufe die Reaktion letztlich stehenbleibt.

Trotz schlechter Löslichkeit in Benzol bilden alle drei Aluminiumhalogenide mit den Trimethylsilylorganylsulfiden sehr rasch stabile 1:1-Anlagerungsverbindungen, welche dann allerdings erst bei erhöhter Temperatur (90 °C) das entsprechende Trimethylhalogensilan abspalten. Dies kann damit erklärt werden, dass zum einen die Affinität des Aluminiums zum Schwefel sehr gross ist, die Bindungsenergien der Aluminium-Halogen-Bindungen aber zum anderen um ca. 50 kJ/mol energiereicher sind als die der Silicium-Halogen-Bindungen [37].

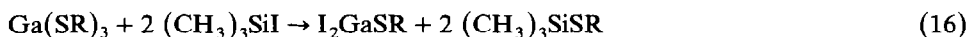
Tabelle 1

Bindungsenergien (kJ/mol) ^a

	Cl	Br	I
Al	421	360 ^b	285 ^b
Ga	354	302	237
In	328	279	225
Si	381	310	234

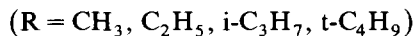
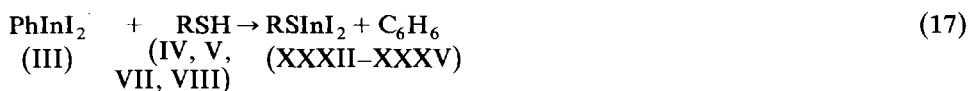
^a Wo nicht anders vermerkt [34]; siehe auch [35]. ^b [36].

Das in Benzol gut lösliche Galliumtrichlorid reagiert in der erwarteten Weise mit den Trimethylsilylorganylsulfiden zu den entsprechenden Galliumthiolaten; das gleiche gilt auch für Galliumtribromid, da die Bindungsenergien der Gallium–Chlor- bzw. Gallium–Brom-Bindungen energieärmer als die der entsprechenden Silicium–Halogen-Bindungen sind. Die Bindungsstärken der Gallium–Iod- und Silicium–Iod-Bindung liegen dagegen in einer vergleichbaren Grössenordnung, was zur Folge hat, dass die Reaktionen von Galliumtriiodid mit Trimethylsilylorganylsulfiden zunächst auf der Stufe der 1:1-Addukte stehenbleiben. Erst bei erhöhter Temperatur wird dann Trimethyliodsilan abgespalten [6,21]. Interessant ist wohl auch die Tatsache, dass Tris(organylthio)gallane mit Trimethyliodsilan (welches selbst in grösserem Überschuss eingesetzt werden kann) in der umgekehrten Weise zu Diiod(organylthio)gallan und Trimethylsilylorganylsulfiden reagieren [33] nach



Die Bindungsenergie der Indium–Chlor-Bindung ist zwar um gut 50 kJ/mol energieärmer als die der Silicium–Chlor-Bindung, doch ist sowohl die Löslichkeit von Indiumtrichlorid in Benzol als auch die Affinität der “harten” Lewis-Säure InCl_3 gegen die “weiche” Lewis-Base $(\text{CH}_3)_3\text{SiSR}$ sehr gering, womit der zögernde Reaktionsablauf bei der Umsetzung von Indiumtrichlorid mit Trimethylsilylorganylsulfiden verständlich wird. Schliesslich bildet die “weiche” Lewis-Säure Indiumtriiodid mit den “weichen” Lewis-basischen Trimethylsilylorganylsulfiden wieder leicht die entsprechenden 1:1-Addukte, doch sind diese thermisch nicht mehr stabil genug und spalten bei der thermischen Zersetzung kein Trimethyliodsilan mehr ab, sondern zerfallen vielmehr in ihre Ausgangskomponenten.

Diiod(organylthio)indane lassen sich jedoch leicht auf anderem Wege, nämlich über die doppelte Umsetzung von Phenylindiumdiiodid (III) mit Thiolen in Schwefelkohlenstoff oder Benzol als Lösungsmittel nach Gl. 17 erhalten.



Eigenschaften der Verbindungen

Bei allen Verbindungen handelt es sich um farblose, feinkristalline Feststoffe, die hydrolyseempfindlich sind. Die Diphenyl(organylthio)indane und die Organylthioindiumdiiodide sind in den gängigen organischen Lösungsmitteln wie Benzol,

chlorierten Kohlenwasserstoffen und Schwefelkohlenstoff leicht löslich und lassen sich aus ihren Lösungen mit apolaren Lösungsmitteln wie n-Pentan leicht wieder ausfällen. Die Phenylindium- α,ω -dithiolate, die Chlorbis(organylthio)indane und die Tris(organylthio)indane sind in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich, zumindest aber schwerlöslich. Dies lässt auf eine polymere Zusammensetzung dieser Verbindungen schliessen.

Eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung von Diphenyl(ethylthio)indan in Benzol als Lösungsmittel hat gezeigt, dass die Diphenyl(alkylthio)indane in Lösung dimer vorliegen (Tab. 4).

Tabelle 2

¹H-NMR-Spektren (CH₂Cl₂ [I]: δ 5.3 ppm; TMS [II]: δ 0 ppm; CS₂ [III] DMSO-*d*₆ [IV])

Verbindung	LM/Standard	δ (ppm)	Zuordnung
XVII	I/I	7.75–7.18 m	Ph
		2.67 q	SCH ₂
		1.07 t	CH ₃
XVIII	I/I	7.83–7.27 m	Ph
		3.23 t	SCH ₂
		1.27 t	CH ₂
		0.60 t	CH ₃
XIX	I/I	7.85–7.11 m	Ph
		1.52 s	S t-C ₄ H ₉
XX	I/I	7.50–6.98 m	Ph, SPh
XXI	I/I	7.83–6.87 m	Ph
		3.77 s	SCH ₂
XXVI	IV/II	2.56 q ^a	SCH ₂
		1.26 t	CH ₃
XXVII	IV/II	2.41 t ^a	SCH ₂
		1.50 sep	CH ₂
		1.00 t	CH ₃
XXVIII	IV/II	8.03–6.83 m	SPh
XXIX	IV/II	7.40–7.04 m	Ph
		3.83 s	SCH ₂
XXX	IV/II	2.56 q ^a	SCH ₂
		1.23 t	CH ₃
XXXI	IV/II	8.78–6.90 m	Ph
XXXII	III/I	2.41 s	SCH ₃
XXXIII	IV/I	2.17 q ^a	SCH ₂
		0.80 t	CH ₃
XXXIV	I/I	3.95 sep	SCH
		1.61 d	CH ₃
XXXV	IV/II	2.01 s	S t-C ₄ H ₉

^a Überlagert vom DMSO-*d*₆-Signal.

Spektroskopische Betrachtungen

¹H-NMR-Spektren

Von allen Organylthioindanen sind die ¹H-NMR-Spektren in Tab. 2 zusammengestellt. Die Phenylindium- α,ω -dithiolate konnten, bedingt durch ihre extrem schlechte Löslichkeit, bisher nicht ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht werden. Bei allen Verbindungen, die in DMSO-*d*₆ als Lösungsmittel vermessen wurden, überlagert das DMSO-*d*₆-Signal das entsprechende Protonensignal des zum Schwefel α -ständigen organischen Restes. Darüber hinaus müssen die in DMSO-*d*₆ vermessenen Verbindungen mit aller Vorsicht interpretiert werden, da Reaktionen mit dem Lösungsmittel nicht ausgeschlossen werden können.

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Verbindungen sind im Bereich von 500–200 cm⁻¹ vermessen und finden sich in Tab. 3. Die Zuordnung der Indium-Schwefel-Valenzschwingungen wurde vorläufig getroffen und stimmt gut mit in der Literatur [22,23,28,30–32,38] angegebenen Werten überein.

Tabelle 3

IR-Spektren der Indiumthiolate (wo nicht anders vermerkt als Nujol-Verreibung auf CsI-Platten)

XVII ^a	XVIII	XIX ^a	XX	XXI	ν (cm ⁻¹)			
465s			475m	469m				
				444vs				
440s	443s	438s	438m	438vs	InPh			
379m	376m	385s	319w	336m	InS			
		348m						
	288m	292w		291m				
250w	259m		253w	255m	InS			
	249m			243s				
229w				220m				
XXII	XXIII	XXIV	XXV	ν (cm ⁻¹)				
	481m							
	464m		464m					
439s	441s	443s	440s	InPh				
422s		425s	363s					
317s	336s		330m					
292s		270sh	307b					
257m	277s	264m	259b	InS				
237m	237m	234m	224m	InS				
XXVI ^b	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX ^b	XXXI ^b	XXXIII ^b	XXXV ^b	ν (cm ⁻¹)
			482m		464s			
			474m		417m			
361b	376m	329m	333m	362m	327vs	367b	320m	InS
	289b		304b			259m	286b	
	229b		233s					
			206s					
				234b	276b			InCl
						211s	206s	InI

^a Polyethylen (CH₂Cl₂-Lösung). ^b Polyethylen/Nujolverreibung.

Experimentelles

IR-Spektren wurden als Nujolverreibung auf CsI-Platten oder Polyethylenplatten oder als Lösungen in Polyethylenküvetten am Gerät Perkin-Elmer 283, $^1\text{H-NMR-}$

Tabelle 4

Daten zu den Indiumthiolaten

Verbindung	Summenformel (Molmasse) (ber./gef.)	Methode	Ausbeute (%)	DTA (°C)	Analyse (Gef. (ber.) (%))				
					C	H	In	Hal	S
XVII	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{InS}$ (330.14/658)		89.5	167	50.31 (50.93)	4.80 (4.58)	35.6 (34.78)		10.3 (9.71)
XVIII	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{InS}$ (344.16)	A	83.3	168 168	52.51 51.90	4.95 4.99	33.3 34.3		8.90 (9.32)
XIX	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{InS}$ (358.19)		72.3	155	53.13 (53.65)	5.17 (5.35)	31.7 (32.06)		9.08 (8.95)
XX	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{InS}$ (378.18)		69.3	174	57.21 (57.16)	4.07 (3.99)	30.0 (30.36)		9.30 (8.48)
XXI	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{InS}$ (392.21)	A	49.3	158 163	57.93 58.71	4.08 4.63	30.03 29.2		8.53 9.04 (8.17)
XXII	$\text{C}_8\text{H}_9\text{InS}_2$ (284.09)		88.8	190	32.50 (33.82)	3.34 (3.19)	39.3 (40.12)		21.6 (22.57)
XXIII	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{InS}_2$ (298.12)		90.8	217	36.72 (36.26)	3.42 (3.72)	37.6 (38.51)		21.0 (21.51)
XXIV	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{InS}_2$ (312.14)		91.3	198	38.21 (38.48)	4.31 (4.19)	35.9 (36.76)		20.9 (20.54)
XXV	$\text{C}_8\text{H}_9\text{InS}_3$ (316.15)		85.7	151	31.70 (30.39)	2.69 (2.87)	35.9 (36.32)		31.2 (30.42)
XXVI	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{InS}_3$ (298.18)	a b	97 85	257 249	23.79 24.91	5.00 4.93	36.9 39.9		31.4 31.3 (32.26)
XXVII	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{InS}_3$ (340.26)	a A	94.3	250 245	30.90 31.23	6.05 5.97	31.2 33.1		27.9 29.4 (28.27)
XXVIII	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{InS}_3$ (442.30)	b	99	221	48.23 (48.88)	3.36 (3.42)	26.6 (25.96)		21.7 (21.75)
XXIX	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{InS}_3$ (484.38)	a B	88.6	199 205	52.33 52.39	4.47 4.42	22.25 23.1		19.0 18.7 (19.86)
XXX	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ClInS}_2$ (272.51)	C	96 25	158 160	17.41 17.49	3.68 3.82	41.0 40.3	12.6 12.7	22.7 22.9 (23.53)
XXXI	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClInS}_2$ (368.59)	D	99 46	235 233	38.49 38.17	2.79 2.82	31.4 31.6	9.76 9.89	17.4 17.2 (17.39)
XXXII	$\text{CH}_3\text{InI}_2\text{S}$ (415.71)		96.8	179	2.65 (2.89)	0.794 (0.727)	27.0 (27.62)	60.5 (61.05)	(7.71)
XXXIII	$\text{C}_2\text{H}_5\text{InI}_2\text{S}$ (429.74)		88	192	5.14 (5.59)	1.15 (1.17)	25.5 (26.72)	60.0 (59.06)	(7.46)
XXXIV	$\text{C}_3\text{H}_7\text{InI}_2\text{S}$ (443.77)		97		8.00 (8.12)	1.51 (1.59)	25.3 (25.87)	57.9 (57.19)	(7.22)
XXXV	$\text{C}_4\text{H}_9\text{InI}_2\text{S}$ (457.79)		92.4	210	10.11 (10.49)	1.78 (1.98)	24.9 (25.08)	56.3 (55.44)	(7.00)

Spektren am Gerät Varian T 60 registriert. Molekulargewichte wurden am Gerät Knauer-Dampfdruckosmometer aufgenommen. Die Zersetzungs- und Schmelzpunkte wurden am Gerät Du Pont 990 Thermal Analyser, die C,H-Analysen am Gerät Carlo Erba 1106, Schwefel und Iod nach Schöniger [39], Chlor nach Volhardt [40] und Indium komplexometrisch nach [41] bestimmt. Tabelle 4 fasst die Analysendaten zusammen.

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt.

Indiumtrichlorid [42], Indiumtriiodid [43], Indiumtriphenyl [44,45], Phenylindiumdiodid [46] und die Trimethylsilylorganylsulfide [47–51] wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren synthetisiert. Die Thiole wurden käuflich erworben.

Diphenyl(ethylthio)indan (XVII); farbloser Feststoff. Zu einer siedenden Lösung von 2.00 g (5.78 mmol) Indiumtriphenyl (I) in 50 ml Toluol werden 0.360 g (5.79 mmol) Ethanthiol (V) in 10 ml Toluol getropft. Anschliessend wird 1 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Hochvakuum bei RT abdestilliert. Der Rückstand wird in 25 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und auf ca. 5 ml eingengt. Nach Zugabe von ca. 10 ml n-Hexan fällt ein feinkristalliner weisser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit kalten n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Diphenyl(n-propylthio)indan (XVIII); farbloser Feststoff. Darstellung und Aufarbeitung wie bei XVII aus 1.70 g (4.91 mmol) I und 0.370 g (4.86 mmol) n-Propanthiol VI.

Diphenyl(t-butylthio)indan (XIX); farbloser Feststoff. Darstellung und Aufarbeitung wie bei XVII aus 0.400 g (1.16 mmol) I und 0.100 g (1.11 mmol) t-Butanthiol (VIII).

Diphenyl(phenylthio)indan (XX); farbloser Feststoff. Darstellung und Aufarbeitung wie bei XVII aus 0.300 g (0.867 mmol) I und 0.095 g (0.862 mmol) Thiophenol (IX).

Diphenyl(benzylthio)indan (XXI); farbloser Feststoff. Darstellung und Aufarbeitung wie bei XVII aus 1.80 g (5.20 mmol) I und 0.640 g (5.15 mmol) Benzylthiol (X).

Versuch der Darstellung von Phenylbis(n-propylthio)indan (A). Umsetzung wie bei XVII aus 1.60 g (4.62 mmol) I und 0.700 g (9.19 mmol) VI. Anschliessend wird 1 h unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen fällt ein voluminöser weisser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Produkt: XXVII. Das Filtrat wird bei XVII aufgearbeitet. Produkt: XVIII.

Versuch der Darstellung von Phenylbis(benzylthio)indan (B). Umsetzung und Aufarbeitung wie bei A aus 1.70 g (4.91 mmol) I und 1.22 g (9.82 mmol) X. Produkte: XXI und XXIX.

Phenyl(ethyl-1,2-dithio)indan (XXII); farbloser Feststoff. Darstellung wie bei XVII aus 1.10 g (3.18 mmol) I und 0.300 g (3.19 mmol) Ethan-1,2-dithiol (XI). Es fällt ein weisser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Phenyl(propyl-1,3-dithio)indan (XXIII); farbloser Feststoff. Darstellung und Aufarbeitung wie bei XXII aus 1.30 g (3.76 mmol) I und 0.400 g (3.70 mmol) Propan-1,3-dithiol (XII).

Phenyl(butyl-1,4-dithio)indan (XXIV); farbloser Feststoff. Darstellung und Aufarbeitung wie bei XXII aus 1.70 g (4.91 mmol) I und 0.600 g (4.91 mmol) Butan-1,4-dithiol (XIII).

Phenyl(2-thiapropryl-1,3-dithio)indan (XXV); farbloser Feststoff. Darstellung und Aufarbeitung wie bei XXII aus 1.10 g (3.18 mmol) I und 0.400 g (3.17 mmol) 2-Thiapropan-1,3-dithiol (XIV).

Tris(ethylthio)indan (XXVI); farbloser Feststoff.

(a) Zu einer Suspension von 1.80 g (5.20 mmol) I in 10 ml Methylenchlorid wird unter Rühren eine Lösung von 0.960 g (15.44 mmol) Ethanthiol (V) in CH_2Cl_2 getropft, dabei bildet sich unter leichter Wärmetönung eine Lösung, aus der nach kurzer Zeit ein voluminöser Niederschlag ausfällt, der wie bei XXII aufgearbeitet wird.

(b) Zu einer Suspension von 1.00 g (4.52 mmol) Indiumtrichlorid(II) in 10 ml Benzol wird eine Lösung von 1.65 g (9.05 mmol) Trimethylsilylethylsulfid (XV) in 5 ml Benzol getropft, wobei sich II löst und gleichzeitig ein voluminöser, weisser Niederschlag gebildet wird. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 6 h unter Rückfluss gekocht und abfiltriert. Der Niederschlag wird mit Ether extrahiert, mit n-Pentan gut nachgewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Tris(n-propylthio)indan (XXVII); farbloser Feststoff. (a) Darstellung und Aufarbeitung wie bei XXVI (a) aus 1.40 g (4.04 mmol) I und 0.920 g (12.08 mmol) VI.

Tris(phenylthio)indan (XXVIII); farbloser Feststoff. (b) Darstellung und Aufarbeitung wie bei XXVI (b) aus 1.00 g (4.52 mmol) II und 2.46 g (13.5 mmol) IX.

Tris(benzylthio)indan (XXIX); farbloser Feststoff. (a) Darstellung und Aufarbeitung wie bei XXVI (a) aus 1.70 g (4.91 mmol) I und 1.83 g (14.74 mmol) XI.

Versuch der Darstellung von Dichloroethylthioindan (C). Versuch und Umsetzung wie bei XXVI (b) aus 1.10 g (4.97 mmol) II und 0.670 g (4.99 mmol) XV.

Chlorbis(ethylthio)indan (XXX); farbloser Feststoff. Darstellung und Aufarbeitung wie bei XXVI (b) aus 1.10 g (4.97 mmol) II und 1.34 g (9.98 mmol) XV.

Versuch der Darstellung von Dichlor(phenylthio)indan (D). Umsetzung und Aufarbeitung wie bei XXVI (b) aus 0.900 g (4.07 mmol) II und 0.740 g (4.06 mmol) Trimethylsilylphenylsulfid (XVI). Lösungsmittel: Benzol.

Chlorbis(phenylthio)indan (XXXI); farbloser Feststoff. Darstellung und Aufarbeitung wie bei XXVI (b) aus 1.00 g (4.52 mmol) II und 1.65 g (9.05 mmol) XVI. Lösungsmittel: Benzol.

Diiod(methylthio)indan (XXXII); farbloser Feststoff. In eine Lösung von 3.60 g (8.08 mmol) Phenylindiumdiodid (III) in 30 ml CS_2 wird 5 min Methanthiol (IV) (über CaCl_2 getrocknet) eingeleitet, dabei wird die Lösung farblos. Es wird noch 30 min unter Rückfluss gekocht und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in n-Hexan aufgenommen, filtriert, mit n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Diiod(ethylthio)indan (XXXIII); farbloser Feststoff. Zu einer Lösung von 2.60 g (5.83 mmol) III in 30 ml CS_2 wird bei RT eine Lösung von 0.360 g (5.79 mmol) V in 5 ml CS_2 getropft. Es wird noch 30 min unter Rückfluss gekocht und wie bei XXXII aufgearbeitet.

Diiod(i-propylthio)indan (XXXIV); farbloses Öl. Darstellung und Aufarbeitung wie bei XXXIII aus 2.30 g (5.16 mmol) III und 0.390 g (5.19 mmol) i-Propanthiol (VII).

Diiod(t-butylthio)indan (XXXV); farbloser Feststoff. Darstellung und Aufarbeitung wie bei XXXIII aus 0.900 g (2.02 mmol) III und 0.180 g (2.00 mmol) VIII.

Dank

Herrn Prof. Dr.Dr. h.c. Max Schmidt danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeiten, Herrn Lothar Richter für die Mitarbeit bei vielen präparativen Arbeiten. Dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für die grosszügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 G.E. Coates und R.G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2519.
- 2 R. Haran, C. Jouany und J.P. Laurent, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 457.
- 3 I.M. Viktorova, N.I. Sheverdina und K.A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 198 (1971) 94 (*Chem. Abstr.*, 75 (1971) 49184a).
- 4 H. Funk und A. Paul, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 337 (1965) 142.
- 5 A. Boardman, S.E. Jeffs, R.W.H. Small und I.J. Worrall, *Inorg. Chim. Acta*, 99 (1985) L39.
- 6 G.G. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3858.
- 7 G.G. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1655.
- 8 G.G. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 352.
- 9 G.G. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 524 (1985) 185.
- 10 G.G. Hoffmann und P. Resch, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 137.
- 11 G.G. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3320.
- 12 G.G. Hoffmann, *Inorg. Chim. Acta*, 90 (1984) L 45.
- 13 G.G. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 187.
- 14 G.G. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 189.
- 15 G.G. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 514 (1984) 196.
- 16 G.G. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1216.
- 17 G.G. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 335.
- 18 G.G. Hoffmann und Ch. Burschka, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 965.
- 19 G.G. Hoffmann und Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 229.
- 20 G.G. Hoffmann und H. Meixner, *Z. Anorg. Chem.*, 523 (1985) 121.
- 21 G.G. Hoffmann, *Phosphorus and Sulfur*, 28 (1986) 167.
- 22 C. Peppe und D.G. Tuck, *Can. J. Chem.*, 62 (1984) 2798.
- 23 R.K. Chadra, P.C. Hayes, H.E. Marbouk und D.G. Tuck, *Can. J. Chem.*, 65 (1987) 804.
- 24 G.E. Coates und R.A. Whitcombe, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3351.
- 25 H. Tada, K. Yasuda und R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 315.
- 26 H. Tada, K. Yasuda und R. Okawara, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 215.
- 27 F.W.B. Einstein, G. Hunter, D.G. Tuck und M.K. Yang, *Chem. Commun.*, (1968) 423.
- 28 D.G. Tuck und M.K. Yang, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 214.
- 29 F.W.B. Einstein, R.D.G. Jones, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2762.
- 30 A.F. Berniaz, G. Hunter und D.G. Tuck, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3254.
- 31 A.F. Berniaz und D.G. Tuck, *J. Organomet. Chem.*, 46 (1972) 243.
- 32 A.F. Berniaz und D.G. Tuck, *J. Organomet. Chem.*, 51 (1973) 113.
- 33 G.G. Hoffmann, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 34 J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Harper International Si Edition (1983).
- 35 J.A. Kerr, *Chem. Rev.*, 66 (1966) 465.
- 36 K. Wade und A.J. Banister in J.C. Bailar Jr., H.J. Emeléus, R. Nyholm und A.F. Trotman-Dickenson (Hrsg.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- 37 G.G. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 143.
- 38 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981 und dort zitierte Lit.
- 39 W. Schöniger, *Mikrochim. Acta*, (1956) 869.
- 40 G. Jander, K.F. Jahr und H. Knoll, *Massanalyse*, Walter de Gruyter, Berlin, 1966.
- 41 *Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex*, E. Merck, Darmstadt.
- 42 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 2, 3. Aufl., Verlag Enke, Stuttgart, 1978, S. 867.

- 43 F. Kutek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 1875 (Chem. Abstr., 65 (1966) 10098a).
- 44 A. Gilman und R.G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1047.
- 45 S.B. Miller, B.L. Jelus und T.B. Brill, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) 1.
- 46 S.B. Miller und T.B. Brill, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 293.
- 47 E.W. Abel, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4406.
- 48 E.W. Abel, D.A. Armitage und D.B. Brady, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 131.
- 49 M.E. Peach und H.G. Spinney, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 644.
- 50 K.A. Hooton und A.L. Allred, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 671.
- 51 J.W. Anderson und J.E. Drake, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 1007.