

*Journal of Organometallic Chemistry*, 414 (1991) 271–283  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21910

## Diorganoindiumfluoride. Die Kristallstrukturen von $[{}^1\text{Pr}_2\text{In}(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$ und $(\text{MesBo})_3$

Bernhard Neumüller\* und Frank Gahlmann

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

(Eingegangen den 18. Februar 1991)

### Abstract

The reaction of  $\text{In}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  and  $\text{InMes}_3$  with  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  forms the corresponding monofluorides  $(\text{PhCH}_2)_2\text{InF}$  (1) and  $\text{Mes}_2\text{InF}$  (2), while  $[{}^1\text{Pr}_2\text{In}][\text{BF}_4]$  (3) is precipitating, when  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  is given to a solution of  $\text{In}({}^1\text{Pr})_3$  in ether. 3 can be recrystallized from an  $\text{Et}_2\text{O}$ -THF-mixture as colorless needles of  $[{}^1\text{Pr}_2\text{In}(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$  (4). An X-ray structure determination of 4 shows  $[{}^1\text{Pr}_2\text{In}(\text{THF})_2]^+$ -ions, bridged by  $[\text{BF}_4]^-$ -ions, forming infinite chains of cations and anions. During the reaction to  $\text{Mes}_2\text{InF}$  (2),  $(\text{MesBo})_3$  (5) was formed. An X-ray structure determination of 5 shows the basic six-membered B–O-ring in it to be almost planar.

### Zusammenfassung

Die Umsetzung von  $\text{In}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  und  $\text{InMes}_3$  mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  führt zu den entsprechenden Monofluoriden  $(\text{PhCH}_2)_2\text{InF}$  (1) und  $\text{Mes}_2\text{InF}$  (2). Im Gegensatz dazu liefert die Reaktion von  $\text{In}({}^1\text{Pr})_3$  mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in Diethylether  $[{}^1\text{Pr}_2\text{In}][\text{BF}_4]$  (3). 3 kann aus  $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$  umkristallisiert werden und fällt dann in Form farbloser Nadeln als  $[{}^1\text{Pr}_2\text{In}(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$  (4) an. Eine Röntgenstrukturanalyse von 4 zeigt  $[{}^1\text{Pr}_2\text{In}(\text{THF})_2]^+$ -Ionen, die über  $[\text{BF}_4]^-$ -Ionen so verbrückt sind, daß unendliche Ketten aus Kationen und Anionen gebildet werden. Bei der Reaktion zu  $\text{Mes}_2\text{InF}$  (2) wird zusätzlich die Bildung von  $(\text{MesBo})_3$  (5) beobachtet. Wie aus der Röntgenstrukturanalyse von 5 folgt, besitzt das Boroxin 5 einen nahezu planaren sechsgliedrigen B–O-Ring.

### Einleitung

Von den Diorganomonofluoriden des Galliums und des Indiums waren unseres Wissens bisher nur  $\text{Me}_2\text{MF}$  und  $\text{Et}_2\text{MF}$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ) [1–7] bekannt. Wir waren besonders an Vertretern dieser Substanzklasse mit sterisch anspruchsvollen Resten interessiert, da diese uns für die beabsichtigten Folgereaktionen z.B. Metall–Metall-Bindungsknüpfungen besser geeignet erschienen.

In der Literatur werden hauptsächlich zwei Darstellungsvarianten aufgeführt: Die Umsetzung von Gallanen und Indanen mit 1. Bortrifluorid-Etherat [2,4,5,7] und 2. Triorganozinnfluoriden [2,4,6,7].

In dieser Arbeit berichten wir über Reaktionen von Indanen nach der ersten Variante.

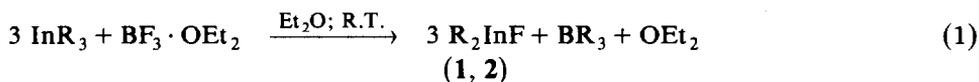
Tabelle 1

Auszug aus den EI-Massenspektren von **1** und **2**

Verbindung	<i>m/z</i>	rel. Int (%)	Fragment
<b>1</b>	241	5.31	[ <i>M</i> - 3H] <sup>+</sup>
	182	69.44	[PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph] <sup>+</sup>
	115	14.28	[In] <sup>+</sup>
	91	100	[CH <sub>2</sub> Ph] <sup>+</sup>
<b>2</b>	995	0.91	[In <sub>3</sub> Mes <sub>5</sub> F <sub>3</sub> - 2H] <sup>+</sup>
	897	0.21	[In <sub>3</sub> Mes <sub>4</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
	743	0.54	[In <sub>2</sub> Mes <sub>4</sub> F <sub>2</sub> - H] <sup>+</sup>
	625	58.65	[In <sub>2</sub> Mes <sub>3</sub> F <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	353	100	[InMes <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	253	12.08	[InMesF] <sup>+</sup>
	115	55.68	[In] <sup>+</sup>

### Synthese von (PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>InF (**1**) und Mes<sub>2</sub>InF (**2**)

Werden die Indane In(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> [8,9] und InMes<sub>3</sub> [10] nach Gl. 1 mit BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O bei Zimmertemperatur in Diethylether versetzt, bilden sich spontan die entsprechenden Monofluoride.



(R = CH<sub>2</sub>Ph (**1**), Mes (Mes ≡ 2,4,6-Trimethylphenyl) (**2**))

Bei **1** und **2** handelt es sich um farblose, hydrolyseempfindliche Festkörper, die in Toluol oder Et<sub>2</sub>O mittlere bis gute Löslichkeit zeigen. Gute Löslichkeit wird generell in stark polaren Donorlösungsmitteln wie THF beobachtet. Die Ergebnisse kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol, verknüpft mit Daten von NMR- bzw. IR- und RE-Spektren, lassen Rückschlüsse auf die Struktur von **1** und **2** in Lösung und im festen Zustand zu. In Lösung liegen **1** und **2** nach den Molmassenbestimmungen dimer vor. Die EI-Massenspektren von **1** und **2** (vgl. Tabelle 1) zeigen als massereichstes Fragment für **1** ein monomeres Bruchstück, während bei **2** ein trimeres Bruchstück mit allerdings schwacher Intensität die höchste Masse darstellt. In den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **1** und **2** werden jeweils die Signale von nur einer Verbindung beobachtet. Dabei unterscheiden sich die Werte von denen der Monochloride (PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>InCl [8,9] und Mes<sub>2</sub>InCl [10], sowie von denen der Indane In(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> [8,9] und InMes<sub>3</sub> [10], nur unwesentlich. Die in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) gemessenen chemischen Verschiebungen von -186.0 ppm (**1**) und -173.0 ppm (**2**) liegen im erwarteten Bereich. Wird **1** in CD<sub>3</sub>CN gelöst, so zeigt das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum aufgrund der Ausbildung von Komplexen des Typs (PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>InF · (CD<sub>3</sub>CN)<sub>x</sub> ein Signal bei -162.8 ppm.

Im IR-Spektrum von **1** werden zwei Banden für die In-C-Valenzschwingungen gefunden (vgl. Tabelle 2;  $\nu_{\text{as}}$  459,  $\nu_{\text{s}}$  440 cm<sup>-1</sup>); die entsprechenden RE-Emission liegt bei 437 cm<sup>-1</sup>. Unter Berücksichtigung der breiten In-F-Bande bei 347 cm<sup>-1</sup> (IR) schlagen wir ein dimeres Molekül **1** mit C<sub>i</sub>-Symmetrie im Festkörper vor. Für **2**,

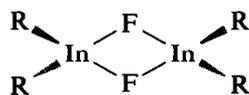
Tabelle 2

Wichtige IR- und RE-Daten der Verbindungen 1–3 ( $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	$\nu(\text{In-F})$		$\nu(\text{In-C})$	
	IR	RE	IR	RE
1 <sup>b</sup>	347m, br	<sup>a</sup>	m <sub>as</sub> 459s m <sub>s</sub> 440m	<sup>a</sup> 437m
2	385m, br	<sup>a</sup>	536m	545s
3	<sup>c</sup>		m <sub>as</sub> 519s m <sub>s</sub> 474m	<sup>a</sup> 472s

<sup>a</sup> Nicht beobachtet. <sup>b</sup> Strukturvorschlag:  $\text{In}_2\text{F}_2$ -Vierringgerüst mit  $C_2$ -Symmetrie. <sup>c</sup> 1000 ( $\text{F}_2$ ), 764 ( $\text{A}_1$ ), 519 ( $\text{F}_2$ ) für  $[\text{BF}_4]^-$ -Ion.

dessen In–F-Valenzschwingung bei  $385 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird, nehmen wir ebenfalls ein  $\text{In}_2\text{F}_2$ -Vierringgerüst an.

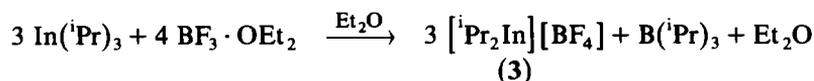


(1, 2)

(R =  $\text{CH}_2\text{Ph}$  (1),  $C_7$ -Symmetrie; Mes (2))

### Synthese und Charakterisierung von $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{In}][\text{BF}_4]$ (3)

Wird  $\text{In}(\text{}^i\text{Pr})_3$  mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in Diethylether versetzt, entsteht unabhängig von den Reaktionsbedingungen aus dem primär gebildeten  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{InF}$  das Salz  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{In}][\text{BF}_4]$  (3).



Wird ein Unterschub von  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  angeboten, kann nicht umgesetztes  $\text{In}(\text{}^i\text{Pr})_3$  zurückgewonnen werden. 3 ist ein farbloser, sehr hydrolyseempfindlicher Feststoff, der in Toluol und Diethylether schwer, in THF aber gut löslich ist. Aus THF– $\text{Et}_2\text{O}$ -Mischungen kann das THF-Addukt  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{In}(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$  (4) in Form langer Nadeln isoliert werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von 3 ist nur ein Multiplett bei 1.21 ppm zu beobachten, da die Signale der Methin- und Methylenprotonen zusammenfallen, während im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zwei isolierte Resonanzen im für In-gebundenen *i*-Propylgruppen typischen Bereich [11,12] bei 28.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) und 21.9 ppm ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) zu erkennen sind. Den  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (THF) sind charakteristische Verschiebungen und Kopplungskonstanten [13] für das  $[\text{BF}_4]^-$ -Ion zu entnehmen ( $\delta(\text{B}) = -0.4$  ppm;  $\delta(\text{F}) = -151.4$  ppm;  $^1J(\text{FB}) = 1.3$  Hz).

Symmetrische und asymmetrische In–C-Valenzschwingungen liegen im IR-Spektrum im erwarteten Bereich ( $474, 519 \text{ cm}^{-1}$ ) [14,15]; im RE-Spektrum wird nur eine Emission bei  $472 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Eine Vorhersage des R–In–R-Winkels kann hier mangels struktureller Daten anderer  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{InX}$ -Verbindungen nicht getroffen werden, wie es im Fall der  $\text{Me}_2\text{InX}$ -Verbindungen gezeigt worden ist [14].

Tabelle 3

Ausgewählte Atomabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in **4**

In–F1	264.6(4)	F1–In–O2	81.0(2)
In–F2(a)	259.1(6)	O1–In–O2	79.6(2)
In–O1	230.9(5)	F1–In–F2(a)	120.4(2)
In–O2	241.6(5)	F2(a)–In–O1	79.0(2)
In–C1	212.8(6)	F1–In–C1	85.9(2)
C1–C11	152(1)	F2(a)–In–C1	84.5(2)
C1–C12	152.3(8)	O1–In–C1	96.8(1)
O1–C31	144.0(7)	O2–In–C1	98.1(2)
C31–C32	148.7(9)	C1–In–C1'	160.3(4)
C32–C32'	142.5(7)	In–F1–B	173.8(7)
O2–C41	141.5(9)	In–F2(a)–B(a)	155.0(7)
O2–C44	142(1)	In–C1–C11	113.5(5)
C41–C42	146(1)	In–C1–C12	112.4(4)
C42–C43	147(1)	C11–C1–C12	110.6(6)
C43–C44	148(2)	F1–B–F2	108(1)
B–F1	138(1)	F1–B–F3	110.3(7)
B–F2	132(1)	F2–B–F3	108.4(7)
B–F3	124(1)	F3–B–F3'	110.7(7)

Kristallstrukturanalyse von [<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>In(THF)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (**4**)

Tabelle 3 enthält die ausgewählten Atomabstände und Bindungswinkel von **4**, Tabelle 4 einen Vergleich von Bindungslängen und -winkeln mit denen anderer Indium-organischer Verbindungen. Kristalldaten und Angaben zur Strukturlösung von **4** und **5** werden in Tabelle 5 wiedergegeben. Eine Auflistung der Atomkoo-

Tabelle 4

Vergleich von ausgewählten Atomabständen (pm) und Bindungswinkeln (°) in Indium-organischen Verbindungen

Verbindung	In–C	In–X	C–In–C	Lit.
<b>4</b>	212.8(6)	In–F: 264.6(4), 259.1(6) In–O: 230.9(5), 241.6(5)	160.3(4)	
Me <sub>2</sub> InBr	211.6(6) 222.6(7)	In–Br: 310.5(0)	180	[14]
Me <sub>2</sub> InCl	217.9(7)	In–Cl: 267.3(9), 294.5(6), 295.4(6), 345.0(9)	167.3	[17]
Me <sub>2</sub> InO(O)CMe	208(1) 211(1)	In–O: 237.1(5), 260.0(5)	152.2(6)	[18]
Et <sub>2</sub> InO(S)CMe	214	In–O: 256, 247 In–S: 263	<sup>a</sup>	[19]
Et <sub>2</sub> InO(O)CEt	222	In–O: 246, 264	126	[20]

<sup>a</sup> Keine Angaben.

Tabelle 5

Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4** und **5**

Verbindung	<b>4</b>	<b>5</b>
Formel; Formelmasse	$C_{14}H_{30}BF_4InO_2$ ; 432.01	$C_{27}H_{33}B_3O_3$ ; 437.99
Kristallabmessungen	$0.18 \times 0.55 \times 0.15$ mm $a = 1264.1(4)$ pm; $b = 1047.0(2)$ pm; $c = 1441.5(4)$ pm	$0.5 \times 0.5 \times 0.25$ mm $a = 888.9(2)$ pm; $b = 1408.4(4)$ pm; $c = 1998.6(4)$ pm; $\beta = 101.38(2)^\circ$
Zellvolumen (pm <sup>3</sup> )	$1907.9(9) \cdot 10^6$	$2452.9(8) \cdot 10^6$
Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pnma</i> (Nr. 62 [35])	monoklin, <i>C2/c</i> (Nr. 15 [35])
Z	4	4
$d_{\text{rönt.}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.515	1.193
Meßtemperatur (K)	193	193
Meßgerät	CAD4-Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf Nonius, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator	
Korrekturen	Extinktionskorrektur	Extinktionskorrektur
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	11.7	0.7
F(000)	880	936
Meßbereich	$4 \leq 2\theta \leq 50$	$4 \leq 2\theta \leq 50$
gemessener Bereich	$0 \leq h \leq 15$ ; $0 \leq k \leq 12$ ; - $27 \leq l \leq 27$	$0 \leq h \leq 10$ ; $0 \leq k \leq 16$ ; - $22 \leq l \leq 22$
de, verzipreten. Raumges.		
Scanmodus; Scanbreite (+0.35; 2g 3)	$\omega$ -scan; $1.0^\circ$	$\omega$ -scan; $1.5^\circ$
Symmetrieunabhängige Reflexe	1600	1893
Meßwerte mit $F_o > 3\sigma(F_o)$	1276	1475
Strukturlösung und Verfeinerung	Patterson-Methode SHELXS-86; SHELX-76 [36]	Direkte Methoden
Restriktionen	Der Abstand C1-H1 wurde bei 96 pm festgehalten	
Anzahl der Parameter	197	224
R	0.057	0.076
$R_w$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$	0.034	0.042
Maximale Restelektronen- dichte (e/pm <sup>3</sup> ·10 <sup>6</sup> )	0.95	0.34

dinaten und Auslenkungsfaktoren enthält Tabelle 6. Figur 1 zeigt einen Ausschnitt aus der *verzerrten* Anordnung von **4**. Das  $\{^iPr_2In\}^+$ -Ionenpaar wird von den O-Atomen zweier THF-Moleküle und zusätzlich von zwei F-Atomen aus zwei unterschiedlichen  $\{BF_4\}^-$ -Einheiten koordiniert, was zusammen zu einer verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre am zentralen Metallatom führt. Die Bindungslänge In1-C1 ist mit 212.8(6) pm typisch für indiumorganische Verbindungen, wenngleich dieser Abstand aufgrund eines höheren Platzangebotes und eines höheren Akzeptorcharakters des Indiums zu Vergleichsverbindungen wie  $[^iPr_2InN(H)^iBu]_2$  (218.5(6) und 219.0(5) pm) [11] und  $[^iPr(Cl)InN(H)^iBu]_2$  (216.6(9) pm) [12] verkürzt ist (vgl. Tabelle 4). Beide Isopropylgruppen besetzen die axialen Positionen des Oktaeders, wobei ein C1-In-C1'-Winkel von  $160.3(4)^\circ$  gebildet wird. Die Donor-Akzeptor-Bindungen In1-O1 und In1-O2 (230.9(5) und 241.6(5) pm) sind relativ kurz, verglichen mit In-O-Längen in Indiumverbindungen, deren Koordinationszahl 5 oder 6 beträgt (237 bis 264 pm, siehe Tabelle 4). In dimeren Molekülen wie  $(^iBu_2InOEt_2)$  [16] werden dagegen sehr viel kürzere In-O-Bindungsabstände

Tabelle 6

Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsfaktoren der Nichtwasserstoffatome ( $10^{-22} \text{ m}^2$ ) von **4**<sup>a</sup>

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
In	0.19923(5)	0.25	0.13708(4)	3.36(2)
B	0.3962(9)	0.25	0.357(1)	5.8(2)
F1	0.3348(4)	0.25	0.2774(3)	6.4(2)
F2	0.4971(5)	0.25	0.3320(4)	16.1(2)
F3	0.3789(5)	0.1522(6)	0.4033(4)	20.1(2)
O1	0.1340(4)	0.25	-0.0129(3)	3.8(2)
O2	0.3626(5)	0.25	0.0497(3)	4.5(2)
C1	0.1873(5)	0.049(6)	0.1598(3)	4.7(2)
C11	0.2844(8)	-0.0254(7)	0.1278(6)	10.2(2)
C12	0.1607(6)	0.0164(7)	0.2604(5)	6.5(2)
C31	0.0947(6)	0.1382(7)	-0.0604(5)	6.5(2)
C32	0.0646(8)	0.1817(7)	-0.1552(5)	13.7(2)
C41	0.3773(8)	0.25	-0.478(6)	8.6(2)
C42 <sup>b</sup>	0.488(1)	0.218(1)	-0.0672(8)	5.6(2)
C43 <sup>b</sup>	0.5415(9)	0.216(1)	0.0239(8)	6.3(2)
C44 <sup>b</sup>	0.4638(9)	0.265(3)	0.0919(7)	8.5(2)

<sup>a</sup> Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55261, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. <sup>b</sup> Besetzungsfaktoren alle 0.5.

gemessen (214.7(5) und 216.5(5) pm). Komplettiert wird die verzerrt oktaedrische Umgebung an **4** durch zwei lange Indium-Fluor-Kontaktabstände, an denen zwei  $[\text{BF}_4]^-$ -Ionen beteiligt sind (In1-F1 264.6(4); In1-F2(a) 259.1(6) pm). Diese In-F-Kontakte kommen aufgrund überwiegend elektrostatischer Wechselwirkungen zustande, wenn die Winkel In1-F1-B1 und In1-F2(a)-B1(a) (173.8(7) und 155.0(7)°) dafür als Indikator herangezogen werden. Die Indium-Fluor-Kontakte

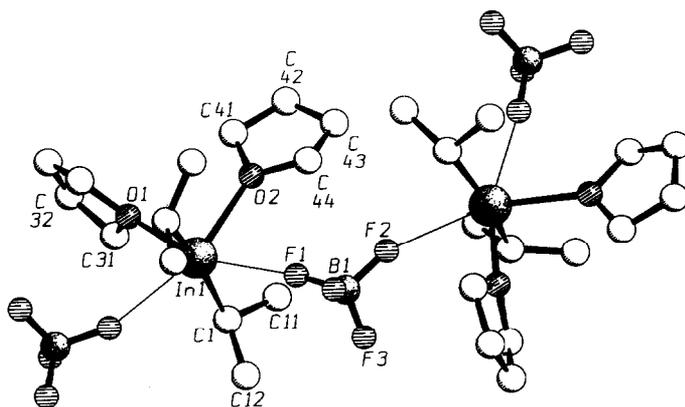


Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung [38] eines Kettenausschnittes von **4**.

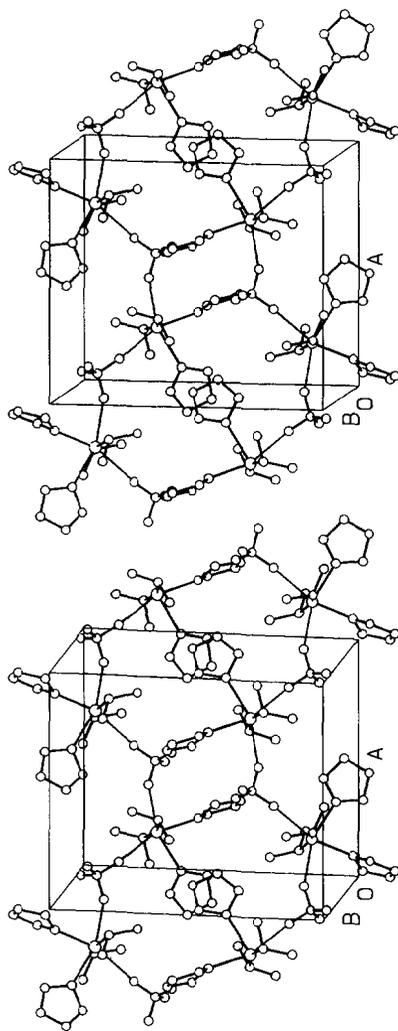


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von **4** (ORTEP [39]). Durch Abbildung von vier Ionenpaaren mehr pro Elementarzelle soll die Kettenbildung verdeutlicht werden.

Tabelle 7

Ausgezeichnete Ebenen und Abstände (pm) von diesen in **5**

Ebene <sup>a</sup>	Atome, welche die Ebene definieren						zusätzliche Atome			
A	B1	O1	B2	O2	B2'	O1'	C1	C2	C2'	
	0	1	-1	0	-1	-1	0	-3	3	
B	C1	C11	C12	C13	C11'	C12'	B1	B2	O1	O2
	0	-1	1	0	1	-1	0	78	78	0
C	C2	C21	C22	C23	C24	C25	B1	B2	O1	O2
	2	-2	1	1	-1	0	-55	8	-58	79

<sup>a</sup> Winkel zwischen den Ebenen (°): A, B 41; A, C 36; C, B 66.

sind für die Ausbildung einer unendlichen Zick-Zack-Kette entlang [100] verantwortlich (vgl. Fig. 2).

### Darstellung von (MesBO)<sub>3</sub> (**5**)

Die Synthese von **5** wurde erstmals 1958 erwähnt [21]. Später wurde aufgrund ebullioskopischer Molmassenbestimmungen eine dimere Struktur vorgeschlagen [22], gestützt auf Massenspektren dann eine trimere [23,29].

Wir beobachteten die Bildung von **5** bei der Darstellung von **2** als eine Nebenreaktion und vermuten, daß eine Etherspaltung die Ursache dafür ist. Da auch von anderer Seite über Etherspaltung durch Organoborhalogenide berichtet wurde [42], könnte die Spaltung durch intermediär gebildetes MesBF<sub>2</sub> ausgelöst werden. Die Bildung von Boroxinen wurde von uns nur beobachtet, wenn mesityl-substituierte Indane und Gallane [43] eingesetzt wurden. Eine Hydrolyse von MesBF<sub>2</sub> durch Spuren von Wasser kann trotzdem nicht ausgeschlossen werden. Die gebildete Menge an **5** ist gering und kann, da das Boroxin in gut ausgebildeten Kristallen aus Et<sub>2</sub>O-THF anfällt, durch Kristallisation abgetrennt werden.

Tabelle 8

Vergleich ausgewählter Atomabstände in Boroxinen (pm)

Verbindung	B-O	B-C	Lit.
Mes <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ( <b>5</b> )	137.1(3)	154.4(4)	
	139.0(4)	156.5(6)	
Ph <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	138(1)	154.4(8)	[24]
	-139.0(9)	154.3(9)	
		153.5(8)	
Et <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	138.0(1)	156.5(1)	[25]
	138.7(1)		
[Ph <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <sup>+</sup>	135.0(9)	154.9(6)	[30]
[ <i>p</i> -(H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	-144.4(6)	155.4(8)	
		162.0(7)	
[Ph <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <sup>+</sup>	135.5(9)	157(1)	[30]
[N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N]	-146(1)	157.5(9)	
		163(1)	

### Kristallstrukturanalyse von (MesBO)<sub>3</sub> (5)

In Tabelle 7 werden Ausgleichsebenen von **5** aufgeführt; Tabelle 8 zieht einen Überblick der B–O- und B–C-Bindungslängen in Boroxinen. Die Tabellen 9 und 10 enthalten ausgewählte Bindungswinkel und Atomabstände bzw. die Atomkoordinaten

Tabelle 9

Ausgewählte Bindungswinkel (°) und Atomabstände (pm) in **5**

B1–O1	137.1(3)	B1–O1–B2	122.0(3)
B2–O1	139.0(4)	B2–O2–B2'	123.1(3)
B2–O2	137.8(4)	O1–B1–O1'	118.6(4)
B1–C1	156.5(6)	O1–B2–O2	117.1(3)
B2–C2	154.4(4)	O1–B2–C2	121.2(3)
C1–C11	141.6(3)	O2–B2–C2	121.7(3)
C11–C12	138.0(4)	C11–C1–B1	121.4(2)
C11–C14	151.0(4)	C11–C1–C11'	117.1(3)
C12–C13	138.2(4)	C21–C2–B2	121.8(3)
C13–C15	150.1(6)	C25–C2–B2	120.3(3)
C2–C21	141.7(4)	C1–C11–C12	120.1(3)
C21–C22	138.7(4)	C11–C12–C13	122.9(3)
C21–C26	150.8(4)	C12–C13–C12'	116.9(4)
C22–C23	139.1(4)	C21–C2–C25	117.9(3)
C23–C24	137.5(4)	C2–C21–C22	120.2(3)
C23–C27	150.3(4)	C21–C22–C23	121.8(3)
C24–C25	139.3(4)	C22–C23–C24	117.9(3)
C25–C28	150.4(4)	C23–C24–C25	122.5(3)
		C24–C25–C2	119.6(3)

Tabelle 10

Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsfaktoren der Nichtwasserstoffatome ( $10^{-22} \text{ m}^2$ ) von **5**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
B1	0.5	0.4848(4)	0.25	2.8(1)
B2	0.4841(4)	0.3363(2)	0.1883(2)	3.1(1)
O1	0.4868(2)	0.4351(1)	0.1900(1)	3.32(7)
O2	0.5	0.2898(2)	0.25	3.5(1)
C1	0.5	0.5959(3)	0.25	2.5(1)
C11	0.6008(3)	0.6483(2)	0.3007(1)	2.7(1)
C12	0.5992(4)	0.7463(2)	0.2990(2)	3.2(1)
C13	0.5	0.7977(3)	0.25	3.0(1)
C14	0.7146(4)	0.5987(2)	0.3561(2)	4.1(1)
C15	0.5	0.9042(4)	0.25	4.9(1)
C2	0.4660(3)	0.2817(2)	0.1200(2)	2.7(1)
C21	0.5313(3)	0.3155(2)	0.0652(2)	2.8(1)
C22	0.5204(3)	0.2618(2)	0.0062(2)	3.2(1)
C23	0.4409(3)	0.1761(2)	–0.0025(2)	3.1(1)
C24	0.3725(3)	0.1452(2)	0.0497(2)	3.2(1)
C25	0.3835(3)	0.1952(2)	0.1107(1)	3.0(1)
C26	0.6168(4)	0.4085(2)	0.0682(2)	3.8(1)
C27	0.4282(4)	0.1186(3)	–0.0668(2)	4.9(1)
C28	0.3047(4)	0.1533(2)	0.1641(2)	4.5(1)



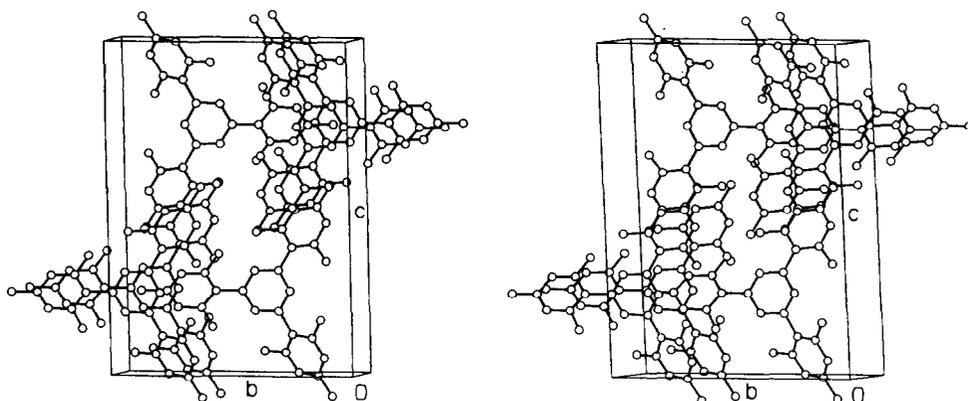


Fig. 4. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von 5. Durch Abbildung von zwei Molekülen mehr pro Elementarzelle wird ein besserer Eindruck der Packung erreicht.

MHz;  $^{19}\text{F}$ : 282.409 MHz;  $^{11}\text{B}$ : 96.295 MHz. Standards sind TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ) und  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $^{11}\text{B}$ ), jeweils  $\delta = 0$ . Die IR- bzw. RE-Spektren wurden mit einem Bruker 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 aufgenommen. Die für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle wurden auf die Spitze einer Glaskapillare bei einer Stickstoff-Gasstromtemperatur von  $-80^\circ\text{C}$  befestigt und daran die Zellkonstanten sowie die Reflexintensitäten bestimmt. Zur Darstellung von Bindungsabständen und -winkeln, Berechnung von  $U_{\text{eq}}$  und Zeichnung der Molekül- bzw. Kristallstruktur wurden die Programme PLATON [37], SCHAKAL [38] und ORTEP [39] verwendet. Die Durchführung aller Arbeiten geschah unter Argon. Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel erfolgten nach gängigen Methoden [40].  $\text{InCl}_3$  [41],  $\text{In}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  [8,9] und  $\text{InMes}_3$  [10] wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt.

#### Darstellung von $(\text{PhCH}_2)_2\text{InF}$ (1)

Zu 1.74 g (4.5 mmol)  $\text{In}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden während 60 min. 0.18 ml (1.5 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Im Verlauf der Reaktion fällt ein voluminöser, farbloser Niederschlag aus. Es wird 6 h nachgerührt, der Ether im Vakuum entfernt und der Feststoff mit 15 ml n-Pentan gewaschen. Der zurückbleibende Festkörper wird aus Toluol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Das erhaltene mikrokristalline Pulver war bisher für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet.

Ausbeute: 1.03 g (73% d. Th.). Schmp. (geschlossenes Rohr, unter Ar):  $152^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  2.15 (s,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 6.86–7.10 (m, Phenyl-*H*).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  27.1 ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 142.2 ( $\text{C}^1$ -Phenyl); 129.0 ( $\text{C}^{2/6}$ -Phenyl); 128 ( $\text{C}^{3/5}$ -Phenyl); 124.0 ( $\text{C}^4$ -Phenyl).  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$   $-186.0$ . Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 654 g/mol ( $c = 0.0179\text{ M}$ ;  $N = 2.1$ ). Wichtige Daten der MS-, IR- und RE-Spektren siehe Tabelle 1 und 2. Gef.: C, 47.03; H, 4.56; F, 6.21.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FIIn}$  (316.08) ber.: C, 53.20; H, 4.46; F, 6.01%.

#### Darstellung von $\text{Mes}_2\text{InF}$ (2)

Zu 1.92 g (4.1 mmol)  $\text{InMes}_3$  in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden während 1 h bei Raumtemperatur 0.17 ml (1.4 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  langsam zugetropft. Im

Verlauf der Reaktion fällt ein voluminöser, farbloser Niederschlag aus. Nach sechsständigem Nachrühren wird der Ether im Vakuum entfernt, das Produkt mit 10 ml n-Pentan gewaschen und der zurückbleibende Festkörper aus Et<sub>2</sub>O umkristallisiert. **2** kann in Form von langen, sehr dünnen Nadeln isoliert werden.

Ausbeute: 1.21 g (80% d. Th.). Schmp. (geschlossenes Rohr, unter Ar): 133–135 °C. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 2.04 (s, C<sup>4</sup>-CH<sub>3</sub>); 2.30 (s, C<sup>2/6</sup>-CH<sub>3</sub>); 6.57 (s, C<sup>3/5</sup>-H). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 21.2 (C<sup>4</sup>-CH<sub>3</sub>); 26.1 (C<sup>2/6</sup>-CH<sub>3</sub>); 148.5 (C<sup>1</sup>-Phenyl); 144.6 (C<sup>2/6</sup>-Phenyl); 138.3 (C<sup>4</sup>-Phenyl); 127.5 (C<sup>3/5</sup>-Phenyl). <sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ –173.0. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 722 g/mol (*c* = 0.0145 M; *N* = 1.94). Wichtige Daten der MS-, IR- und RE-Spektren siehe Tabelle 1 und 2. Gef.: C, 56.85; H, 6.10; F, 4.80. C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>FIn (372.19) ber.: C, 58.09; H, 5.96; F, 5.10%.

#### Darstellung von [<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>In][BF<sub>4</sub>] (**3**)

Zu 1.78 g (7.3 mmol) In(<sup>1</sup>Pr)<sub>3</sub> in 20 ml Et<sub>2</sub>O werden während 45 min 1.2 ml (9.8 mmol) BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub> in 20 ml Et<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Es wird 20 h nachgerührt, der Ether im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 ml n-Pentan gewaschen. Der resultierende Feststoff wird abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 1.66 g (79% d. Th.). Schmp. (geschlossenes Rohr, unter Ar): 105–107 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ 1.21 (m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ 28.0 (CH(CH<sub>3</sub>)); 21.9 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. <sup>19</sup>F-NMR (THF): δ –151.4 (q, <sup>1</sup>J(BF) = 1.3 Hz). <sup>11</sup>B-NMR (THF): δ –0.4. Wichtige Daten aus den IR- und RE-Spektren siehe Tabelle 2. Gef.: C, 22.21; H, 5.17; F, 25.69. C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>BF<sub>4</sub>In (287.80) Ber.: C, 25.04; H, 4.90; F, 26.40%.

#### Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium und der Unterstützung mit Sachmitteln, ferner der Firma Hoechst/Knapsack für Chemikalienspenden. Prof. Dr. K. Dehnicke danken wir für seine Unterstützung.

#### Literatur

- 1 J.J. Eisch, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 3834.
- 2 H. Schmidbaur, J. Weidlein, H.-F. Klein und K. Eiglmeier, Chem. Ber., 101 (1968) 2268.
- 3 H. Schmidbaur und H.-F. Klein, Chem. Ber., 101 (1968) 2278.
- 4 H. Schmidbaur, H.-F. Klein und K. Eiglmeier, Angew. Chem., 79 (1967) 821.
- 5 H.C. Clark und A.L. Pickard, J. Organomet. Chem., 8 (1967) 427.
- 6 T. Maeda, H. Tada, K. Yasuda und R. Okawara, J. Organomet. Chem., 27 (1971) 13.
- 7 Für eine Übersicht zur Darstellung und Charakterisierung von Organogallium-Verbindungen siehe: Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, Gallium, Organogallium Compounds, Part 1, Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 146.
- 8 A.R. Barron, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1989) 1625.
- 9 B. Neumüller, Z. Anorg. Allg. Chem., 592 (1991) 42.
- 10 J.T. Leman und A.R. Barron, Organometallics, 8 (1989) 2214.
- 11 B. Neumüller, Chem. Ber., 122 (1989) 2283.
- 12 B. Neumüller, Z. Naturforsch. B, 45 (1990) 1559.
- 13 K. Kuhlmann und D.M. Grant, J. Phys. Chem., 68 (1964) 3208.
- 14 H.D. Hausen, K. Mertz, J. Weidlein und W. Schwarz, J. Organomet. Chem., 93 (1975) 291.
- 15 J. Weidlein, U. Müller, und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I, Thieme Verlag, Stuttgart, 1981, S. 237.
- 16 D.C. Bradley, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse und B. Hussain, Organometallics, 7 (1988) 1112.

- 17 H.D. Hausen, K. Mertz, E. Veigel und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 410 (1974) 156.
- 18 H.W.B. Einstein, M.M. Gilbert und D.G. Tuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 248.
- 19 H.-D. Hausen, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1972) 82.
- 20 H.-D. Hausen, *J. Organomet. Chem.*, 39 (1972) C37.
- 21 M.F. Hawthorne, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1579.
- 22 R.T. Hawkins, W.J. W.J. Lennarz und H.R. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, (1960) 3053.
- 23 S.W. Breuer und F.A. Broster, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1972) 2193.
- 24 C.P. Brock, R.P. Minton und K. Niedenzu, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 43 (1987) 2775.
- 25 R. Boese, M. Polk und D. Bläser, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 239; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 245.
- 26 J.R. Bowser und T.P. Fehlner, in H.W. Roesky (Hrsg.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 1.
- 27 C.A. Coulson und T.W. Dingle, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 24 (1968) 253.
- 28 L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1976, S. 221.
- 29 Über Boroxine: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen*, Teil 13, Bd. 44, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Springer Verlag, Berlin, 1977, S. 179ff.
- 30 M. Yalpani und R. Boese, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3347.
- 31 L. Santucci und C. Triboulet, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 392.
- 32 M.J. Aroney, R.J.W. LeFevre, D.S.N. Murthy und J.D. Saxby, *J. Chem. Soc. (B)*, (1966) 1066.
- 33 D.R. Armstrong und P.G. Perkins, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 790.
- 34 M. Bossa und F. Maraschini, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 1416.
- 35 *International Tables for Crystallography*, Bd. A, 2. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- 36 G.M. Sheldrick, *SHELX-76, SHELX-86, Programs for Crystal Structure Analysis*, Cambridge, 1976, *Göttingen*, 1986.
- 37 A.L. Spek, *PLATON-87*, Utrecht, 1987.
- 38 E. Keller, *SCHAKAL-86*, Freiburg, 1986.
- 39 C.K. Johnson, *ORTEP, ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.
- 40 D.D. Perrin, W.L.F. Armarego und D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford, 1980.
- 41 H. Schmidbaur, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. II, 3. Aufl., Enke Verlag, Stuttgart, 1978, S. 867.
- 42 G. Bir, W. Schacht und D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 267.
- 43 B. Neumüller und F. Gahleitner, in Vorbereitung.