

JOM 23036

$(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot 1,4\text{-X}_2\text{C}_4\text{H}_8$ (mit $\text{X} = \text{O}, \text{S}$), zwei stabile Addukte mit Kettenstruktur

J. Blank, H.-D. Hausen, W. Schwarz und J. Weidlein

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Juni 1992)

Abstract

Trimethylindium forms stable, high-melting 1:1 adducts with 1,4-dioxane and 1,4-dithiane, respectively. For both compounds spectroscopic investigations (mass spectrometry, ^1H and ^{13}C NMR, IR and Raman) indicate chain structures with five-fold coordinated indium atoms in the solid state. The X-ray structure determination of $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$ shows infinite chains of nearly planar $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ units bridged by the two S atoms of the dithiane ligands. The methyl groups of all trimethylindium moieties of one chain are eclipsed, and the heterocyclic rings have the chair conformation. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ ($Z = 2$); the structure was refined to an R value of 0.024.

Zusammenfassung

Trimethylindium bildet mit 1,4-Dioxan bzw. 1,4-Dithian stabile, hochschmelzende 1:1 Addukte. Die spektroskopischen Untersuchungen (MS, ^1H und ^{13}C NMR, IR und Raman) beider Produkte deuten im Kristallverband auf Kettenstrukturen mit fünffach koordinierten Indiumatomen hin. Die Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$ zeigt Ketten von fast planaren $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ -Einheiten, die über die S-Atome der Dithianliganden verknüpft sind. Die Methylreste aller $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ -Moleküle einer Kette stehen eclipsed zueinander; die heterocyclischen Ringe weisen Sesselkonformation auf. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$), die Struktur wurde bis zu einem R -Wert von 0.024 verfeinert.

1. Einleitung

Die 1:1 Addukte $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{D}$ mit $\text{D} = \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und OC_4H_8 (THF) gelten als einfach zu synthetisierende [1–3], wichtige Ausgangsprodukte für eine Vielzahl anderer Organoindiumderivate, obwohl bislang keine dieser Lewis Säure/Base-Anlagerungsverbindungen in stöchiometrischer, analysenreiner Form isoliert und keiner der angegebenen Schmelz- bzw. Siedepunkte exakt reproduziert werden konnte. Beispielsweise variiert das Komponentenverhältnis des Diethyletherats zwischen 0.5:1 und 0.9:1 (meist nicht elementaranalytisch, sondern nur an Hand des Intensitätsverhältnisses der ^1H NMR-Signale ermittelt [4]); zudem bedingt jeder Destillationsschritt eine mehr oder minder deutliche Änderung der Zusammensetzung. Die

Instabilität des Diethyletherats ist bereits in der ältesten Arbeit über Indiumtrimethyl [5] vermerkt. Das noch unbeständigere Dimethyletherat $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$ verliert schon bei Raumtemperatur große Anteile der addierten Lewisbase [6], ebenso wie die homologe und bisher einzige in der Literatur erwähnte Thioverbindung $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ [2].

Im Gegensatz dazu sind die 1:1 Addukte der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{OE}(\text{CH}_3)_n$ (mit $\text{E} = \text{S}, \text{N}, \text{P}$ und $n = 2$ bzw. 3) beständig und daher spektroskopisch wie analytisch gut zu charakterisieren [7].

Abgesehen von diesen wenigen Anlagerungsverbindungen des Indiumtrimethyls sind in der Literatur keine weiteren Addukte mit Donoratomen der Gruppe 16, wohl aber zahlreiche mit Donorelementen der Gruppe 15 beschrieben worden [8]. In weit überwiegendem Maße fungiert das Metallatom als ein-Elektronenpaar Akzeptor, in ganz seltenen Fällen werden aber auch Beziehungen zu zwei- oder gar drei-

Correspondence to: Dr. J. Weidlein.

Elektronenpaardonatoren beschrieben. Zu diesen wenigen Beispielen zählen die 1:1 Addukte mit Bis(dimethylamino)methan [9], mit Diazabicyclo[2.2.2]octan ("Dabco") [10] sowie mit N,N',N'' -Triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexan [11]. Das Zentralatom erreicht Koordinationszahlen grösser als vier; die Verbindungen zeichnen sich zudem durch vergleichsweise hohe Beständigkeiten aus.

Wir berichten im folgenden über zwei neue 1:1 Addukte ungewöhnlicher Stabilität, bei deren Lewis-Baseliganden die Donorfunktion Sauerstoff- bzw. Schwefelatomen zukommt.

2. Synthese und spektroskopische Charakterisierung

Die Darstellung der beiden Addukte $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$ ($X = \text{O}, \text{S}$) ist trivial: in Ether, Benzol oder Hexan gelöstes $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ wird mit der äquimolaren Menge an ebenfalls gelöstem bzw. aufgeschlammtem 1,4-Dioxan bzw. 1,4-Dithian bei Raumtemperatur versetzt. Nach ein bis zwei Stunden fortgesetzten Rührens entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und sublimiert den verbleibenden, mikrokristallinen und farblosen Rückstand bei 40–45°C und ungefähr 10^{-3} hPa. Zumindest das Dioxanaddukt ist auch bei Normaldruck und Temperaturen um 120°C ohne Zersetzung sublimierbar.

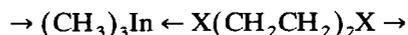
Bei der Vakuumsublimation entstehen große, klare und quaderförmige Kristalle, die bei 129.5–130°C ($X = \text{O}$) bzw. bei 98.5–99°C ($X = \text{S}$) ohne Zersetzung schmelzen. Die Produkte sind nicht pyrophor und gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit nicht sonderlich empfindlich. Sie lösen sich in der Wärme sehr gut, in der Kälte nur mäßig in gängigen, aprotischen, polaren wie unpolaren Lösungsmitteln.

Alle Versuche, stöchiometrisch zusammengesetzte 2:1 bzw. 1:2 Addukte zu erhalten, scheiterten: ein Überschuss an $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ wird bereits beim Entfernen des Lösungsmittels wieder entfernt, umgekehrt verbleiben überschüssige Anteile der Heterocyclen beim Abkühlen der Reaktionslösungen in der Mutterlauge; die anfallenden Kristalle stellen die reinen 1:1 Produkte dar.

Erste Hinweise auf eine nicht gewöhnliche Adduktstruktur liefern die Massenspektren und die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol. Letztere konnten wegen der mäßigen Löslichkeit bei Temperaturen um 0–5°C nur mit sehr verdünnten Lösungen durchgeführt werden, dennoch liegen die gemessenen Werte bis zu 25% über den für Monomere berechneten.

Die intensivsten Peaks der Massenspektren (20 und 70 eV; 400–450 K Quellen- und 250–320 K Proben-

temperatur) gehören—wie erwartet—den einzelnen Adduktbestandteilen und deren Bruchstücken an: m/e (Int. in %) = 145(70), 130(9), 115(46), 88(55) bzw. 120(60) für $[\text{In}(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{InCH}_3]^+$, $^{115}\text{In}^+$, $[\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8]^+$ bzw. $[\text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8]^+$. Neben den sehr intensitätsschwachen Signalen für M^+ findet man aber noch zahlreiche, ebenfalls schwache Peaks mit $m/e > [\text{M}]^+$, die als Fragmente der hypothetischen Ausgangsmoleküle $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{X} \cdot \text{In}(\text{CH}_3)_3$ sowie $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{X} \cdot \text{In}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$ ($X = \text{O}, \text{S}$) gedeutet werden können (Abspaltung von CH_3 , XCH_2CH_2 , XCH_2 und H). Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß beiden Addukten polymere Kettenstrukturen mit 5-fach koordinierten Metallzentren zukommen und daß im Gaszustand und in verdünnten Lösungen neben kleineren Bruchstücken der Ketten auch Monomere vorliegen:



Einen zusätzlichen Hinweis darauf liefert das Protonenresonanzspektrum einer stark verdünnten Lösung des Dioxanaddukts in Toluol- d_8 . Während man bei Raumtemperatur auf Grund rascher Austauschvorgänge nur zwei scharfe Singulettsignale beobachtet (s. Tabelle 1), treten an der Meßgrenze von 180 K zwei schwache, aber intensitätsgleiche Begleiter des CH_2 -Signals auf (bei 3.08 und 2.97 ppm), die wir den zwei unterschiedlichen CH_2 -Gruppen des monomeren und bei ungefähr –100 °C "eingefrorenen" 1:1 Addukts zuordnen.

Die IR- und Ramanspektren der Addukte stellen in erster Näherung die Superpositionen der Spektren von monomerem $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ [8,12] sowie der jeweils freien Lewisbase $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$ dar. Letztere liegen in der zentrosymmetrischen Sesselkonformation (Symmetrie C_{2h}) vor, was sich in einer strengen IR-Ramanalternanz der Schwingungsbanden zu erkennen gibt [13,14]. Bei den Addukten ist dieses Alternativverhalten—bei nur wenig veränderten Bandenlagen—nicht mehr

TABELLE 1. Werte der Chemischen Verschiebungen δ (in ppm) der ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren bei ungefähr 300 K

Lösungsmittel:	$(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8$		$(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$	
	C_6D_6	C_7D_8	CDCl_3	C_6D_6
$\delta \text{ } ^1\text{H}(\text{CH}_3\text{In})$	–0.13	–0.22[0.00] ^a	–0.05	–0.08
$\delta \text{ } ^1\text{H}(\text{CH}_2\text{X})$	3.12 (3.55) ^b	3.17[3.02] ^a	3.68	2.22 (2.43) ^b
$\delta \text{ } ^{13}\text{C}(\text{CH}_3\text{In})$	–4.56	–4.82	–2.58	–5.84
$\delta \text{ } ^{13}\text{C}(\text{CH}_2\text{X})$	66.91 (67.28) ^b	66.63	66.85	28.64 (29.22) ^b

^a Werte bei 180 K, siehe auch Text. ^b Werte der freien Basen.

TABELLE 2. Auszug aus den IR- und Ramanpektren der Addukte $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$

$(\text{CH}_3)_2\text{In} \cdot \text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8$		$(\text{CH}_3)_2\text{In} \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$		$(\text{CH}_3)_2\text{In} \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$		Zuordnung ^b
IR (fest)	RE (Einkristall)	IR (fest)	RE (fest)	RE (C_6H_6 -Lös.)	RE (C_6H_6 -Lös.)	
1150mw ^a	1152sh	1154mw	1150ms	1152ms,p	1152ms,p	$\delta_s\text{CH}_3$ ($\text{A}_1' + \text{E}'$)
1146m	1147mw,p	1142mw	1140ms	-	-	
695vvs,vb	690vww,b	695vs,b	(695)	(695)	(695)	ρCH_3 ($\text{A}_1' + \text{E}'$)
-	639vw,b,dp	-	(629)	(628)	(628)	
492vs,b	492mw,dp	491ms	492ms	489ms,dp	489ms,dp	$\nu_{as}\text{InC}_3(\text{E}')$
-	477vs,p	-	477vs	472vvs,p	472vvs,p	$\nu_s\text{InC}_3(\text{A}_1')$
(282?)	(265)	186m	177w,sh	-	-	$\nu\text{In} \leftarrow \text{X}$
130ms,b	129s,dp	128ms,b	137ms,b	-	-	δInC_3 ($\text{E}' + \text{A}_2'$)
(130)	(129)	-	86mw,b	-	-	$\delta\text{XInX} + \text{Gitter}$
-	75w	-	65vw,b	-	-	
-	1127w,p[-1] ^c	1000vww,sh	1005mw [+6] ^c	(C_6H_6)	(C_6H_6)	(Ag)
1114vs,b [-11] ^c	-	945w,b [± 0] ^c	-	695w,dp	695w,dp	(Au)
-	1097w,dp [-13]	(695)	695ms [± 0]	(628)	(628)	(Bg)
1045ms [-4]	-	626vw,sh [± 0]	(629)	-	-	(Bu)
869s [-5]	-	660ms [-9]	663vww,b	-	-	(Au)
-	833vvs,p [-4]	(626)	629vs [+1]	628s,p	628s,p	(Ag)
612s [-2]	-	428ms,sh [+10]	486vw,sh	-	-	(Bu)
(492)	(492) [+2]	-	379w [-3]	-	-	(Bg)
-	454w,p [+19]	337vww	336w [+3]	380w,dp	380w,dp	(Ag)
418vw,sh	424w,p [± 0]	286vww	285mw [-8]	336w,p	336w,p	(Ag+Bg)
282s [-1]	265vww,b	246m [-7]	-	286w,dp	286w,dp	(Au)
(282) [+9]	-	165vw,b(?)	-	-	-	(Bu)

^a Wellenzahlen in cm^{-1} ; es bedeuten: s = stark, ms = mittel bis stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr, b = breit, sh = Schulter, p = polarisiert und dp = depolarisiert. Eingeklammerte Werte sind an anderer Stelle bereits aufgeführt, gehören also verschiedenen Schwingungen an.

^b Die Schwingungsrassen gelten für die freien Komponenten $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$.

^c Die Angaben in eckigen Klammern stellen die Abweichungen in cm^{-1} von den entsprechenden Frequenzwerten der freien Lewisbasen dar [13,14].

streng gültig, auch wenn die für azentrische Spezies geforderten Koinzidenzen erst bei hoher Schichtdicke (IR) oder hoher Verstärkung (Raman) erkennbar werden. An einer beidseitigen Koordination des 1,4-Dioxans oder 1,4-Dithians kann dennoch kein Zweifel bestehen, da für nur einseitig koordinierte Heterocyclen viel ausgeprägtere Aufspaltungen der Ringschwingungen zu erwarten wären [15]. Der Verlust der Zentrosymmetrie muß daher auf die Gegebenheiten der zuvor postulierten Kettenstruktur, z.B. auf die Orientierung der planaren $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ -Einheiten zurückzuführen sein. Das Kettensegment $\cdots(\text{CH}_3)_3\text{In} \leftarrow \text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{X} \rightarrow \text{In}(\text{CH}_3)_3$ ist nur dann zentrosymmetrisch, wenn die Methylreste der Trimethylindiummoleküle auf Lücke (staggered) stehen und die $\text{X-In-X}'$ Adduktbindungen identisch sind. Bei gleichsinniger (eclipsed) Orientierung ist die Symmetrie C_{2v} , bei zusätzlich differierenden In-X Bindungen nur mehr die Symmetrie C_s gegeben, wobei diese idealisierten Strukturvorstellungen nur das Optimum azentrischer Strukturformen darstellen. Beide Effekte sind mit dem angedeuteten Verlust der IR-Ramanalternanz in Einklang zu bringen, es ist allerdings nicht zu entscheiden, welcher Einfluß die maßgebliche Rolle spielt. Letztere sollte sich auch bei den Eigenschwingungen der Organometallkomponente durch die Aufhebung der Entartung von Schwingungen der Rasse E' zu erkennen geben, doch können die erwarteten Aufspaltungen auf Grund von Überlagerungen durch andere (Ring)Schwingungen nicht beobachtet werden.

Zusätzlich zu den Eigenschwingungen der Adduktbestandteile müssen in den Schwingungsspektren Absorptions- bzw. Ramanbanden auftreten, die den X-In-X Brückeneinheiten angehören. Wie der Vergleich mit anderen In-O bzw. In-S Schwingungen [16] erwarten läßt, werden diese Banden um 300 cm^{-1} ($X = \text{O}$) sowie unterhalb 200 cm^{-1} ($X = \text{S}$) auftreten. Entsprechend dieser Überlegungen läßt sich im Falle des Dithianaddukts das IR-Ramanpaar bei $186\text{--}177 \text{ cm}^{-1}$ zwanglos den gesuchten S-In-S Vibrationen zuordnen; im Spektrum der homologen Dioxanverbindung ist keine zusätzliche Bande in plausibler Größenordnung festzustellen, weshalb wir hier von einer zufälligen Entartung mit Deformationsschwingungen des Rings ausgehen.

In Tabelle 2 ist ein Auszug aus den IR- und Ramanpektren der Addukte gegeben. Die Schwingungsfrequenzen der Komponenten sind getrennt aufgeführt, dabei sind für die heterocyclischen Ringe nur Schwingungen des $\text{X}(\text{C-C})_2\text{X}$ -Gerüsts berücksichtigt.

2.1. Kristallstrukturanalyse von $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$

Geeignete Einkristalle sind durch Abkühlen einer bei 30°C gesättigten Lösung in Toluol erhalten und in Glaskapillaren eingeschmolzen worden.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung sind in den Tabellen 3, 4 und 5 zusammengefaßt. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, werden unsere an Hand der Spektren abgeleiteten Vorstellungen zur Kettenstruktur dieses 1:1 Addukts bestätigt. Im Vergleich zur

TABELLE 3. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung ^a

Summenformel, Molmasse	$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{S}_2\text{In}$, 280.16 g mol ⁻¹
Kristallabmessungen	$0.5 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}$
Kristallsystem; Raumgruppe	triklin; $P\bar{1}$ (C_i^1 , No. 2) [21]
Gitterkonstanten	$a = 776.7(1) \text{ pm}$, $\alpha = 69.08(<1)^\circ$ $b = 883.9(1) \text{ pm}$, $\beta = 88.65(<1)^\circ$ $c = 955.4(1) \text{ pm}$, $\gamma = 66.34(<1)^\circ$
Zellvolumen; Formeleinheiten	$555.6(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 2$
ber. Dichte	1.674 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	2.399 mm^{-1}
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	280
$F(000)$	280
Meßbereich	$3^\circ < 2\theta < 65^\circ$, 2 Referenzreflexe nach jeweils 98 Reflexen $0 \leq h \leq 11$, $-11 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 14$
Gemessene unabhängige Reflexe	4009
beob. Reflexe	3743 (Reflexe mit $F < 4(\sigma)F$ wurden als nicht beobachtet gewertet)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (volle Matrix, 159 Parameter)
$R = \sum \ F_o\ - F_c / \sum F_o $	0.024 (Einheitsgewichte)

^a In dieser und der folgenden Tabelle ist die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern angegeben.

TABELLE 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} (pm^2) der Nicht-Wasserstoffatome

	x	y	z	U_{eq}^a
In	7001(1)	6562(1)	7550(1)	270(1)
S(1)	7120(1)	-447(1)	8524(1)	318(2)
S(2)	6814(1)	3804(1)	6553(1)	289(2)
C(1)	5034(3)	3228(3)	7582(3)	323(8)
C(2)	4989(3)	1557(3)	7526(3)	329(9)
C(3)	8927(3)	1821(3)	7593(3)	303(8)
C(4)	8888(3)	152(3)	7507(3)	315(8)
C(11)	4013(3)	8275(3)	6722(3)	353(9)
C(12)	9195(4)	6686(4)	6128(3)	374(10)
C(13)	7863(4)	4672(3)	9874(3)	342(9)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

reinen Form [17] ist hier das 1,4-Dithianmolekül schwach gedehnt, was sich in einer Verlängerung der C-C Ringbindungen um ungefähr 2 pm und einer Verringerung der "Sesselnickwinkel" von etwa 57° auf 52.3° (S1) bzw. 53.9° (S2) äußert. Das Indiumatom ist trigonal-bipyramidal koordiniert; die In-C Bindungen weichen mit knapp 217 pm weniger als 1 pm von den entsprechenden Bindungen des gasförmigen, monomeren Trimethylindium ab [18]. Die Unsymmetrie des In-Koordinationspolyeders wird durch die beiden um 16 pm differierenden In-S Adduktbindungen (313.4 und 297.0 pm) verursacht. Diese Abstände sind um 35 bzw. 51 pm größer, als die In-S Bindungslänge im Diethylindiumthioacetat [19], der bisher einzigen, röntgenographisch charakterisierten Organoindiumschwefel-Verbindung.

Für den Verlust der IR-Ramanalternanz der Schwingungsbanden des Dithianrings sind demnach sowohl die Stellung der $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ -Einheiten zueinander, als auch der Unterschied der In-S Bindungslängen verantwortlich. Streng genommen ist aber der Sechs-

TABELLE 5. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$)

In-S(2)	297.0(1)	In-C(11)	217.2(2)
In-C(12)	216.7(3)	In-C(13)	216.7(2)
In-S(1A)	313.4(1)	S(1)-C(2)	181.7(2)
S(1)-C(4)	180.7(3)	S(1)-InA	313.4(1)
S(2)-C(1)	181.1(3)	S(2)-C(3)	181.0(2)
C(1)-C(2)	151.2(4)	C(3)-C(4)	151.8(4)

Mittelwert: C-H 95 (84 bis 102)

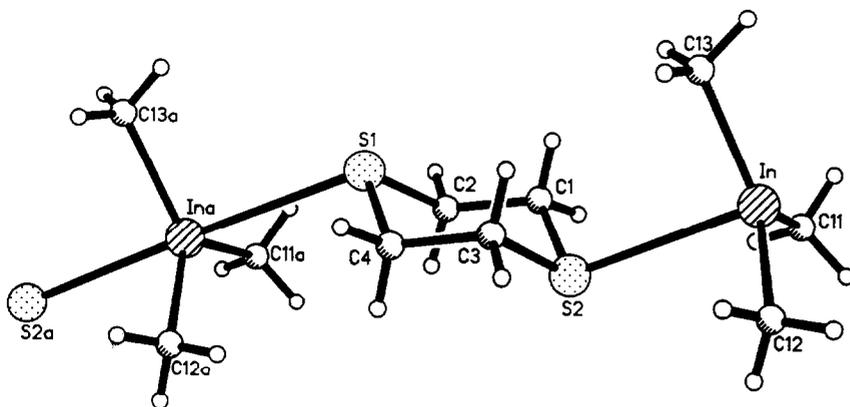
S(2)-In-C(11)	91.7(1)	S(2)-In-C(12)	88.1(1)
C(11)-In-C(12)	122.2(1)	S(2)-In-C(13)	90.7(1)
C(11)-In-C(13)	119.8(1)	C(12)-In-C(13)	118.0(1)
S(2)-In-S(1A)	178.5(1)	C(11)-In-S(1A)	87.1(1)
C(12)-In-S(1A)	91.8(1)	C(13)-In-S(1A)	90.7(1)
C(2)-S(1)-C(4)	100.0(1)	C(2)-S(1)-InA	106.3(1)
C(4)-S(1)-InA	104.1(1)	In-S(2)-C(1)	103.2(1)
In-S(2)-C(3)	103.7(1)	C(1)-S(2)-C(3)	99.7(1)
S(2)-C(1)-C(2)	112.9(2)	S(1)-C(2)-C(1)	113.1(2)
S(2)-C(3)-C(4)	112.0(2)	S(1)-C(4)-C(3)	112.9(2)

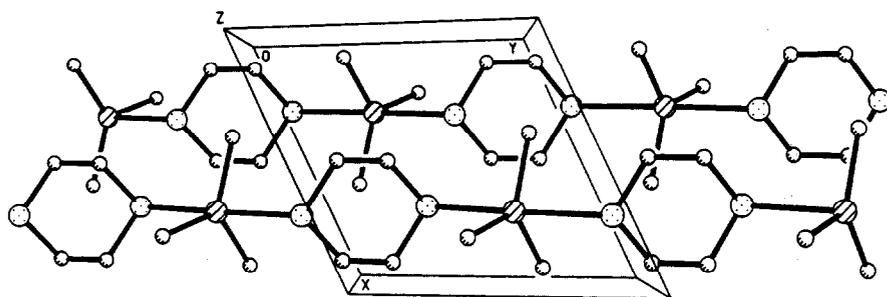
Mittelwerte:

H-C-H	108	(101 bis 116)	S-C-H	107	(102 bis 111)
In-C-H	111	(104 bis 117)	C-C-H	112	(108 bis 114)

ring selbst azentrisch, denn die Knickwinkel der CSC-Dreiecksflächen sind verschieden, außerdem stehen die vier Kohlenstoffatome des Rings mit ± 0.6 pm alternierend zu einer durch sie gelegten, besten Ebene. Fraglos sind aber diese letztgenannten Einflüsse schwingungsspektroskopisch ebensowenig von Belang, wie das Herausdrängen des Metallatoms um 0.7 pm aus der Ebene der drei Methylkohlenstoffe.

Die Anordnung der polymeren Ketten ist in Abb. 2 veranschaulicht; sie ähnelt sehr dem Strukturprinzip des "Dabco"-Addukts $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, welches sich ebenfalls durch seinen hohen Schmelzpunkt ($160\text{--}164^\circ\text{C}$) und seine ungewöhnliche Stabilität in festem Zustand auszeichnet [10]. Diese Beobachtung kann mit der als optimal zu bezeichnenden fünfer-

Abb. 1. Segment der polymeren Kette von $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$.

Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$.

Koordination und der Abschirmung des Zentralatoms durch die Adduktliganden erklärt werden. Es besteht für uns kein Zweifel, daß auch das Addukt mit 1,4-Dioxan ein völlig analoges Bauprinzip besitzt.

Wird die Ausbildung dieser idealen Koordinationsverhältnisse des Indiumatoms z.B. durch die Gegebenheiten des Adduktpartners behindert oder gar unmöglich gemacht, ist mit einer drastischen Verringerung der Beständigkeit zu rechnen: die 1:1 Anlagerungsverbindungen mit 1,3-Dioxan und 1,3-Dithian sind nicht mehr ohne merkliche Dissoziation (Abspaltung von $\text{In}(\text{CH}_3)_3$) durch Sublimation oder Destillation zu reinigen; die Schmelzpunkte dieser Produkte liegen um 40°C [20].

3. Experimentelles

Die Darstellung der Addukte erfolgte wie eingangs beschrieben aus den Komponenten. 1,4-Dioxan und 1,4-Dithian sind handelsübliche Verbindungen; sie konnten ohne zusätzliche Reinigung verwendet werden. $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ ist nach [22] aus InCl_3 und LiCH_3 in etherfreier Form gewonnen und sublimativ gereinigt worden.

3.1. Analysen

	C	H	In	Molgew.	Ausbeute
$(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8$ gef.	33.32%	6.80%	45.8%	300 ± 20	96%
(ber.)	(33.90)	(6.91)	(46.29)	(248.03)	
$(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8$ gef.	29.82%	6.15%	40.5%	-	90%
(ber.)	(30.01)	(6.12)	(40.98)	(280.16)	

3.2. Spektren

Für die Schwingungsspektren standen Geräte der Firmen Bruker (FTIR, Modell IFS 66/CS mit Fern-IR Zusatz W 201/6-II) und Dilor (Raman-Multikanal XY-Spektrometersystem mit Argonlaseranregung 514.5 nm) zur Verfügung. Die Raman-Einkristallaufnahmen sind mit Hilfe eines Olympus-Mikroskops (50 fache

Vergrößerung) registriert worden. Es gelang zwar nicht, Kristalle optimal bezüglich einer der kristallographischen Hauptachsen zu justieren, dennoch war die Bestimmung des Depolarisationsgrades der Ramanbanden möglich.

3.3. Röntgenstruktur

Alle röntgenographischen Messungen erfolgten an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ (Mo-K α Strahlung, Graphitmonochromator, ungefähr -100°C). Die optimierten Winkelwerte 2θ , ω und χ von 32 ausgesuchten Reflexen ($28^\circ < 2\theta < 38^\circ$) und deren Verfeinerung lieferten die Gitterkonstanten (s. Tabelle 3). Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit ω -Abtastung (Wyckoff-scan) mit einer Abtastgeschwindigkeit, die in Abhängigkeit von der Intensität zwischen 2° und 29°min^{-1} variierte. Die Lösung der Struktur über "direkte Methoden" mit dem Programmpaket SHELXTL PLUS [23] lieferte die Positionen der Nicht-Wasserstoffatome. Abschließenden Differenz-Fourier-Synthesen (nach Konvergenz der anisotropen Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome) konnten die Lagen aller H-Atome entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern in die letzten Verfeinerungszyklen einbezogen werden (volle Matrix). Die Atomstrukturfaktoren sind Standardquellen [21] entnommen; eine empirische Korrektur des Absorptionsfehlers (Ψ -Scan) ergab verbesserte Resultate [24].

Literatur und Bemerkungen

- 1 F. Runge, W. Zimmermann, H. Pfeiffer und I. Pfeiffer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 267 (1951) 39.
- 2 G. E. Coates und R. A. Whitcombe, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3351.
- 3 A. C. Jones, N. D. Gerrard, D. J. Cole-Hamilton und A. K. Holliday, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 9; A. C. Jones, A. K. Holliday, D. J. Cole-Hamilton, M. M. Ahmad und N. D. Gerrard, *J. Cryst. Growth*, 68 (1984) 1.
- 4 H. Schmidbaur und F. Schindler, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2178; H. Schmidbaur, K. Schwirten und H. H. Pickel, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 564.

- 5 L. M. Dennis, R. W. Work und E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1047.
- 6 J. Karschin, *Staatsexamensarbeit*, Universität Stuttgart, 1979.
- 7 F. Schindler und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3655.
- 8 Gmelin-Handbook: J. Weidlein und W. Petz, *Organoindium Compounds, Part I*, Springer, 1991.
- 9 A. Storr und B. S. Thomas, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 3667.
- 10 D. C. Bradley, H. Dawes, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse und B. Hussain, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 55.
- 11 D. C. Bradley, D. M. Frigo, I. S. Harding, M. B. Hursthouse und M. Motevalli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 577.
- 12 J. R. Hall, L. A. Woodward und E. A. V. Ebsworth, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1249.
- 13 O. H. Ellestad, P. Klaboe und G. Hagen, *Spectrochim. Acta*, 27A (1971) 1025; s. dort weitere Literatur.
- 14 O. H. Ellestad, P. Klaboe und G. Hagen, *Spectrochim. Acta*, 28A (1972) 137; s. dort weitere Literatur.
- 15 P. J. Hendra und D. B. Powell, *J. Chem. Soc.*, (1960) 5105.
- 16 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme, Stuttgart, 1981.
- 17 R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.*, 8 (1955) 91.
- 18 T. Fjeldberg, A. Haaland, R. Seip, Q. Shen und J. Weidlein, *Acta Chem. Scand.*, A36 (1982) 495; s. dort weitere Literatur.
- 19 H.-D. Hausen und H.-J. Guder, *J. Organomet. Chem.*, 57 (1973) 243.
- 20 J. Blank, *Dissertation*, Universität Stuttgart, 1992.
- 21 *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I and IV*, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 22 F. W. Reier, P. Wolfram und H. Schumann, *J. Cryst. Growth*, 93 (1985) 41, und *Ger. Offen.* 3742525 (1989).
- 23 SHELXTL PLUS, Release 3.4, Siemens Analytical X-Ray Instruments, January 1989.
- 24 Alle Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56400, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.