

**Dialkyldindiummono- und
Alkyldindiumdihalogenide R_2InX und $RInX_2$
(mit $R = CH_3, C_2H_5$ und $X = Cl, Br, J$), IV
Alkylierungsreaktionen
mit Dialkyldindiumchloriden**

Dialkyl Indium Mono- and Alkyl Indium Dihalides
 R_2InX and $RInX_2$
(with $R = CH_3, C_2H_5$ and $X = Cl, Br, J$), IV
Alkylation Reactions with Dialkyl Indium Chlorides

H. J. WIDLER*, H.-D. HAUSEN und J. WEIDLEIN
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Stuttgart

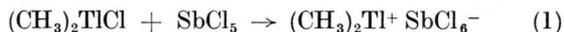
(Z. Naturforsch. **30b**, 645–647 [1975]; eingegangen am 1. April 1975)

Tetramethylstibonium Hexachloroantimonate, Tetra-
methylarsonium Methyltrichloroindate, Preparation,
Vibrational Data

Dimethyl indium chloride alkylates $SbCl_5$,
 $(CH_3)_3SbCl_2$ and $(CH_3)_3AsCl_2$ forming ionic
tetramethylstibonium and tetramethylar-
sonium derivatives such as $[(CH_3)_4Sb]^+$
 $[SbCl_6]^-$, $[(CH_3)_4Sb]^+$ $[CH_3InCl_3]^-$ and
 $[(CH_3)_4As]^+$ $[CH_3InCl_3]^-$. The vibrational
spectra are discussed.

Während für Dimethylthalliumchlorid¹ und Di-
methylindiumbromid² röntgenographisch „echte“
Ionengitter nachzuweisen sind, müssen im kristal-
linen Dimethylindiumchlorid³ oder Methylindium-
dichlorid⁴ neben kovalenten auch mehr oder weniger
ausgeprägt ionische In–Cl-Bindungen diskutiert
werden. Bei der Suche nach weiteren salzartig ge-
bauten Dialkylmetallverbindungen von Elementen
der III. Hauptgruppe gingen wir von der Überle-
gung aus, daß sich die Chloratome der genannten
metallorganischen Verbindungen mittels Antimon-
pentachlorid unter Bildung von $SbCl_6^-$ -Anionen ab-
spalten lassen sollten, so daß also Dialkylmetall-
hexachloroantimonate entstehen.

Diese Vermutung ließ sich beim Thallium bestä-
tigen:

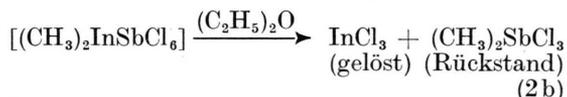
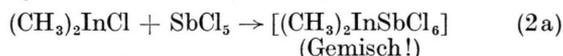


Die in Methylchlorid bei Raumtemperatur durch-
geführte und nur sehr langsam ablaufende hetero-
gene Reaktion ergibt in nahezu quantitativer
Ausbeute das gesuchte Produkt mit linearen
 $[H_3C-Tl-CH_3]$ -Kationen und oktaedrischen $[SbCl_6]^-$ -
Anionen.

* Teil der Diplomarbeit, Universität Stuttgart.

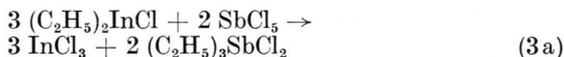
Sonderdruckanforderungen an Dr. JOHANN WEID-
LEIN, Institut für Anorganische Chemie der Universi-
tät, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55.

Die analog durchgeführte Umsetzung von
 $(CH_3)_2InCl$ mit Antimonpentachlorid (in CH_2Cl_2)
verläuft vergleichsweise rasch und unter geringer
Wärmetönung. Man erhält nach Abziehen der ge-
samten Lösungsmittelmenge einen weißen, sehr
hygroskopischen Festkörper, welcher die gewünsch-
ten analytischen Daten aufweist, bei dem es sich
aber nicht um das gesuchte Dimethylindium-
hexachloroantimonat handelt. Vielmehr liegt ein
Gemisch fester Verbindungen vor, aus dem z. B.
mit Diäthyläther sehr leicht Indiumtrichlorid her-
ausgelöst werden kann:

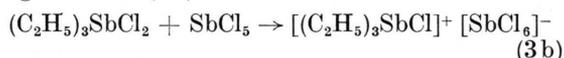


Der nur mehr wenig feuchtigkeitsempfindliche
Feststoff hat zwar die Zusammensetzung, nicht
aber die Eigenschaften des in Lösung monomeren
Dimethylantimontrichlorids (normalerweise aus
 $(CH_3)_2SbCl$ und elementarem Chlor in CS_2 zu er-
halten⁵). Das zweifellos durch Alkylierung von
 $SbCl_5$ mit $(CH_3)_2InCl$ entstandene Produkt schmilzt
unter langsamer Zersetzung bei 250–253 °C und ist
in organischen Lösungsmitteln nicht merklich lös-
lich. Bemerkenswert ist, daß ohne Aufschluß mit
 Na_2O_2 (in der Parr-Bombe) exakt die Hälfte des
Antimons bestimmt werden kann, was zusammen
mit den schwingungsspektroskopischen Daten ein-
deutig für ein ionisches Isomeres des Dimethylanti-
montrichlorids, nämlich $[(CH_3)_4Sb]^+ [SbCl_6]^-$
spricht.

Die Alkylierung von $SbCl_5$ mit Diäthylindium-
chlorid ergibt nicht das homologe Tetraäthylsti-
boniumhexachloroantimonat. Bei der Umsetzung
der Komponenten im Verhältnis 3:2 entsteht nach
Gleichung (3a) neben Indiumtrichlorid das ther-
misch unbeständige, aber durch Vakuumdestillation
abtrennbare Triäthylantimontrichlorid:

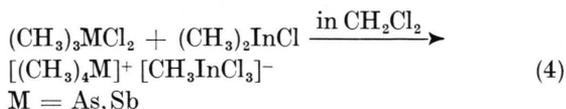


Mit überschüssigem Antimonpentachlorid tritt die
Folgereaktion (3b) ein:



Dieses Hexachloroantimonat kann durch mehr-
maliges Umkristallisieren aus Methylchlorid ge-
reinigt werden; die homologe Methylverbindung ist
schon vor einiger Zeit auf andere Weise dargestellt
und untersucht worden⁶.

Weitere Alkylierungsversuche mit Dimethyl-
indiumchlorid haben gezeigt, daß auch partiell
methylierte Chloride des fünfwertigen Antimons
oder auch Arsens ionische Produkte mit den offen-
sichtlich besonders stabilen Tetramethylstibonium-
bzw. Tetramethylarsoniumkationen ergeben:



Die gute Löslichkeit der beiden Methyltrichloroindate erlaubt es, sie durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 in hoher analytischer Reinheit zu isolieren. (Schmp: 134 °C (As) und 119 °C (Sb)). Vom Arsendeivat ist eine vollständige Kristallstrukturanalyse in Arbeit¹; nach den bisher vorliegenden Daten kristallisiert $[(\text{CH}_3)_4\text{As}]^+ [\text{CH}_3\text{InCl}_3]^-$ monoklin, Raumgruppe Pc. Bei einer gemessenen Dichte

von 1,92 g/cm³ und den Zellkonstanten $a = 7,269$; $b = 6,702$, $c = 13,497$ Å und $\beta = 94,26^\circ$ ergibt sich bei 2 Formeleinheiten pro Zelle die röntgenographische Dichte zu 1,882 g/cm³. Die entsprechende Antimonverbindung ist isostrukturell.

Schwingungsspektroskopisch ist beim Tetramethylstibonium-hexachloroantimonat, $[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}]^+ [\text{SbCl}_6]^-$, der in Tab. I getroffene Vergleich mit den IR- und Raman Daten des kovalenten Dimethylantimontrichlorids⁸ von einiger Bedeutung. Die angeführte Zuordnung der Schwingungen des $[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}]^+$ - bzw. des $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ions entspricht

Tab. I. Vergleich wichtiger Frequenzwerte des kovalenten und ionischen Dimethylantimontrichlorids.

IR(Int)	$(\text{CH}_3)_2\text{SbCl}_3$ RE(Int)	IR(Int)	$[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}]^+ [\text{SbCl}_6]^-$ RE(Int)	Zuordnungen	(Klasse)
1222 ss	1227 m	1256 m	1258 s }	$\delta_s\text{CH}_3$	
1201 m	1201 ss	1236 s	1233 s }		
860 sst	n. beob.	868 sst	n. beob.	ρCH_3	
—	—	575 } st-m	577 } s-m	$\nu_{\text{as}}\text{SbCl}_4$	(F ₂)
565 ss	n. beob.	—	—	$\nu_{\text{as}}\text{SbCl}_2$	(B ₁)
—	—	—	534 sst	$\nu_s\text{SbCl}_4$	(A ₁)
508 ss	505 sst	—	—	$\nu_s\text{SbCl}_2$	(A ₁)
350 st, Sch	354 sst	—	—	$\nu_s\text{SbCl}_{2a}$	(A ₁)
341 sst	336 Sch	342 sst, br	n. beob.	$\nu_{\text{as}}\text{SbCl}_6$	(F _{1u})
—	—	—	—	$\nu_{\text{as}}, \nu_s\text{SbCl}_2^a, e$	(A ₁ , B ₂)
—	—	—	332 sst	$\nu_s\text{SbCl}_6$	(A _{1g})
—	—	—	278 m	$\nu_{\text{as}}\text{SbCl}_6$	(E _g)
—	225 m	—	—	$\delta\text{C}_2\text{SbCl}_2$	(A ₂)
—	—	—	196 st-m	δSbCl_4	(F ₂ , E)

Alle Angaben in cm⁻¹, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter, a = axial und e = äquatorial.

Tab. II. IR- und Ramanfrequenzen der Festkörper unterhalb 1400 cm⁻¹ und Werte der chemischen Verschiebungen δ (in ppm) der Methylprotonen.

IR (Int)	$[(\text{CH}_3)_4\text{As}]^+ [(\text{CH}_3\text{InCl}_3)]^-$ RE (Int)	IR (Int)	$[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}]^+ [\text{CH}_3\text{InCl}_3]^-$ RE (Int)	Zuordnung	(Klasse)
1308 s, br	1308 ss	1249 s	1251 s-m }	$\delta_s\text{CH}_3$ (M)	
1285 s	1283 sss	1231 ss	1234 s }		
1160 s	1159 st	1155 s	1158 st	$\delta_s\text{CH}_3$ (In)	
930 sst	n. beob.	860 sst	n. beob.	ρCH_3 (M)	
748 sst	746 ss, br	741 sst	748 ss, br	ρCH_3 (In)	
652 st	653 st-m	575 st	576 st	$\nu_{\text{as}}\text{MC}_4$	(F ₂)
—	589 sst	—	—	$\nu_s\text{AsC}_4$	(A ₁)
530 st	529 sst	529 st	526 sst	νInC	(A ₁)
—	—	—	536 sst	$\nu_s\text{SbCl}_4$	(A ₁)
307 m, Sch	308 st-m	308 m, Sch	307 st-m	$\nu_s\text{InCl}_3$	(A ₁)
298 } sst	293 s-m	295 }	290 s-m	$\nu_{\text{as}}\text{InCl}_3$	(E)
291 }	224 } m	289 }	—		
214 ss	215 }	—	186 st, br	δMC_4	(F ₂ + E)
130 Sch	135 st	—	130 st, br	$\delta_{\text{as}}\text{InCl}_3$	(E)
122 } st	125 m	—	120 st, br	$\delta_s\text{InCl}_3$	(A ₁)
119 }	—	—	110 m, Sch	δCInCl	(E)
108 Sch	107 m	—	—		
	0,28		0,28	δCH_3 (In)	
	2,12		1,92	δCH_3 (M)	

(CH_2Cl_2 als Lösungsmittel und TMS als externer Standard)

zuverlässigen Literaturangaben⁹⁻¹¹ und ist als zweifelsfreier Beweis für die ionische Strukturform der nach Gleichung (2) erhaltenen Verbindung anzusehen.

Mit Hilfe dieses Vergleichsmaterials ist auch die Zuordnung der IR- und Ramanfrequenzwerte (Tab. II) der beiden Methyltrichloroindate problemlos möglich. Für die Schwingungen des

$[\text{CH}_3\text{InCl}_3]^-$ -Anions können zusätzlich die Daten des isoelektronischen Methylzintrichlorids¹² herangezogen werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie vielmals für die großzügigen Unterstützungen.

¹ H.-D. HAUSEN, E. VEIGEL und H.-J. GUDER, Z. Naturforsch. **29b**, 269 [1974].

² H.-D. HAUSEN, K. MERTZ, J. WEIDLEIN und W. SCHWARZ, J. Organometal. Chem., im Druck.

³ H.-D. HAUSEN, K. MERTZ, E. VEIGEL und J. WEIDLEIN, Z. Anorg. Allg. Chem. **410**, 156 [1974].

⁴ K. MERTZ, W. SCHWARZ, F. ZETTLER und H.-D. HAUSEN, Z. Naturforsch. **30b**, 159 [1975].

⁵ O. SCHERER, P. HORNIG und M. SCHMIDT, J. Organometal. Chem. **6**, 259 [1966].

⁶ A. SCHMIDT, Chem. Ber. **102**, 380 [1969].

⁷ H.-J. GUDER, Dissertation Universität Stuttgart, in Vorbereitung.

⁸ G. O. DOAK und G. G. LONG, Trans. N.Y. Acad. Soc. **28**, 402 [1964]; E. WALTER, Dissertation Universität Stuttgart, 1970.

⁹ H. SIEBERT, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Heidelberg 1966; E. MASLOWSKX (Jr.), J. Organometal. Chem. **70**, 153 [1974].

¹⁰ H. SCHMIDBAUR, K.-H. MITSCHKE, J. WEIDLEIN und St. CRADOCK, Z. Anorg. Allg. Chem. **386**, 139 [1971]; siehe dort weitere Lit.

¹¹ B. EBERWEIN und J. WEIDLEIN, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

¹² H. KRIEGSMANN und S. PAHLY, Z. Anorg. Allg. Chem. **330**, 275 [1964].

Synthese des 1.2.5-Selenadiborolen-Systems

Synthesis of the 1,2,5-Selenadiborolene System

WALTER SIEBERT und BAGHER ASGAROLADI
Fachbereich Chemie der Universität Marburg

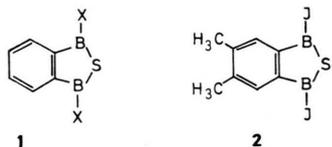
(Z. Naturforsch. **30b**, 647-648 [1975]; eingegangen am 9. April 1975)

Selenadiborolene, Iodoboron Selenide

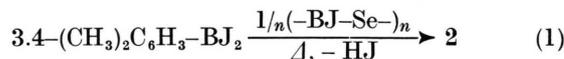
The reaction of 3,4-xylenyl-1-diiodoborane with polymeric iodoboron selenide at 180 °C yields golden-yellow xyleno-1,2,5-selenathia-diborolene (2).

Wie wir kürzlich zeigen konnten¹, entsteht durch Umsetzung von Phenylidiodboran mit Trijodborthiin unter Jodwasserstoffabspaltung der Benzo-1.2.5-thiadiborolen-Ring (1) (X = J). Dieses neue heterocyclische Thioborolen-System erweist sich bei X = CH₃, als ungewöhnlicher Vier-Elektronendonator-Ligand gegenüber der Fe(CO)₃-Gruppe: Die Reaktion mit Fe₃(CO)₁₂ oder Fe₂(CO)₉ liefert den roten *pentahapto*-Thiadiborolen-tricarbonylisen-Komplex (1), Fe(CO)₃, (X = CH₃), in dem kurze B-C-Bindungen (1,521 bzw. 1,532 Å) vorliegen².

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. SIEBERT, Fachbereich Chemie der Universität, D-3550 Marburg, Lahnberge.



In Fortführung unserer Arbeiten über heterocyclische Diborylverbindungen haben wir durch Umsetzung von 3,4-Xylyldijodboran mit polymerem Bor-jodid-selenid $(-\text{BJ}-\text{Se}-)_n$ bei 180 °C das goldgelbe 1.2.5-Selenadiborolen-Derivat (2) synthetisiert, um die Ligandeneigenschaften dieses Systems im Vergleich zum Thiadiborolen (1) untersuchen zu können.



Das äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindliche 2 zeigt im ¹H-NMR-Spektrum je ein Signal für die Methylgruppen und die Wasserstoffatome am Aromaten bei $\delta = -2,70$ bzw. $-7,77$ ppm (in CS₂, gegen ext. TMS). Im Vergleich zur analogen Thioverbindung¹ ($\delta = -2,47, -7,35$ ppm) tritt eine Verschiebung der Signale nach tieferem Feld als Folge der geringeren elektronischen Absättigung der Boratome durch das Selenatom auf.

Während die Synthese für 1 (X = J) auch durch Umsetzung von Trijodboran mit Schwefel im Verhältnis 2:1 bei 120 °C und anschließendem Erhitzen des Reaktionsgemisches aus $(-\text{BJ}-\text{S}-)_3$, BJ₃ und J₂ mit Jodbenzol bei 165 °C als „Eintopfver-