Neue metallorganisch substituierte Indium-Chalkogen-Verbindungen mit In_4E_4 -Heterokubangerüst (E = S, Se, Te)

New Organoindium Chalcogen Compounds with In_4E_4 Heterocubane Structure (E = S, Se, Te)

Kurt Merzweiler, Frank Rudolph und Ludwig Brands

Institut für Anorganische Chemie, Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-W-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **47b**, 470–476 (1992); eingegangen am 26. August 1991

Indium Chalcogen Heterocubane

The reaction of organometallic indium halides R_2InBr and RInCl_2 ($\text{R} = \{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}$, $\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}$) with silylated chalcogens $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ (E = S, Se, Te) leads to the formation of cage compounds which contain a central In_4E_4 cube. The structures of $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{In}_4\text{Se}_4]$ (**1**), $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{In}_4\text{S}_4]$ (**2**), $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{In}_4\text{S}_4]$ (**3**) and $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{In}_4\text{Te}_4]$ (**4**) were determined by X-ray crystallography.

Einleitung

Verbindungen, die Bindungen zwischen Indium und Übergangsmetallen enthalten, werden seit einiger Zeit intensiv untersucht [1].

In der Mehrzahl der bislang strukturell charakterisierten Substanzen sind die Indiumatome entweder vollständig von Übergangsmetallen koordiniert oder teilweise an Halogenatome gebunden. Gegenstand unserer eigenen Arbeiten ist die Synthese und strukturelle Charakterisierung von metallorganisch substituierten Indium-Chalkogeniden. Da aus früheren Untersuchungen schon bekannt war, daß metallorganisch substituierte Zinn-Chalkogen-Verbindungen durch Reaktion entsprechend substituierter Zinn-Halogenide mit silylierten Chalkogenen $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ (E = S, Se) zugänglich sind [2, 3], wurde nun geprüft, ob sich dieses Reaktionsprinzip auch auf Indiumverbindungen anwenden läßt.

Ergebnisse und Diskussion

Ausgangspunkt erster Experimente war die Frage, ob silylierte Chalkogene prinzipiell in der Lage sind, Indium-Halogen-Bindungen zu spalten. Zu diesem Zweck wurde zunächst $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{InBr}]$ als Modellverbindung mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ umgesetzt.

Führt man diese Reaktion in THF als Lösungsmittel durch, so beobachtet man, daß die Farbe der Lösung nach Zugabe von $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ innerhalb kurzer Zeit von rotbraun nach dunkelrot wechselt.

Durch Übersichten der Lösung mit *n*-Heptan erhält man orangefarbene oktaedrische Kristalle, die aus $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{In}_4\text{Se}_4]$ (**1**) bestehen.

In Analogie dazu ergibt die Reaktion von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2\text{InBr}]$ mit $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ eine Verbindung der Zusammensetzung $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{In}_4\text{S}_4]$ (**2**).

Bemerkenswert bei diesen Reaktionen ist, daß **1** und **2** nicht einfach durch Halogen-Chalkogen-Austausch aus $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{InBr}]$ bzw. $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2\text{InBr}]$ entstehen, sondern daß auch gleichzeitig Indium-Metall-Bindungen gespalten werden müssen. Als Folge dieser Fragmentierung nimmt das Verhältnis Übergangsmetall/Indium von 2:1 in den Edukten auf 1:1 in den Produkten ab. Analoges beobachtet man im Fall der Reaktion von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{SnCl}_2]$ mit silylierten Chalkogenen. Dabei resultieren neben den Vierringverbindungen $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_2\text{E}_2]$ auch stets metallärmere Derivate der Zusammensetzung $[\text{Cp}_4(\text{CO})_7\text{Fe}_4\text{Sn}_3\text{E}_4]$ und $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_4\text{E}_6]$ (E = S, Se) [2].

Ohne den Umweg über die Spaltung der Indium-Metall-Bindung gelangt man zu Verbindungen des Typs $\text{R}_4\text{In}_4\text{E}_4$ durch Reaktion monosubstituierter Indiumhalogenide RInX_2 mit $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Merzweiler.

Beispielsweise führt die Umsetzung von [{Cp(CO)₂Fe}InCl₂] mit S(SiMe₃)₂ in THF als Lösungsmittel zu [{Cp(CO)₂Fe}₄In₄S₄] (**3**). Entsprechend dazu läßt sich [{Cp(CO)₃Mo}₄In₄Te₄] (**4**) aus [{Cp(CO)₃Mo}InCl₂] und Te(SiMe₃)₂ synthetisieren.

Kristallstrukturuntersuchungen

Zur Klärung des molekularen Aufbaus von **1–4** wurden röntgenographische Strukturbestimmun-

gen durchgeführt. Die Daten zu den Kristallstrukturanalysen sind in Tab. I zusammengefaßt. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren sind in den Tab. VII–X verzeichnet. Die Tab. II–V enthalten Bindungsabstände und -winkel.

Stellvertretend für die R₄In₄E₄-Verbindungen sind in den Abb. 1 und 2 die Strukturen von **1** und **4** dargestellt.

Kennzeichnende Strukturelemente sind danach In₄E₄-Käfige, in denen Indium- und Chalkogenatome alternierend die Ecken eines verzerrten Würfels besetzen. Damit ergibt sich für die In-Atome eine verzerrt tetraedrische Umgebung, die aus drei Chalkogenatomen und dem Übergangsmetall einer exocyclisch angeordneten {Cp(CO)₂Fe}- (**1, 3**) bzw. {Cp(CO)₃Mo}-Einheit (**2, 4**) besteht. Die Indiumatome bilden in den Heterokubanen **1–4** nahezu reguläre Tetraeder, deren Kantenlän-

Tab. I. Daten zu den Kristallstrukturanalysen von **1–4***

Verbindung	1	2	3	4
Raumgruppe	I4 ₁ /a	C2/c	I4 ₁ /a	C2/c
Meßtemperatur	298 K	298 K	298 K	213 K
Gitterkonstanten				
<i>a</i>	1599,1(5) pm	1445,9(6) pm	1593,0(5) pm	1868,0(5) pm
<i>b</i>	1599,1(5) pm	2463(1) pm	1593,0(5) pm	2105,6(6) pm
<i>c</i>	1515,9(7) pm	1380,7(7) pm	1486,2(8) pm	1386,9(4) pm
α	90°	90°	90°	90°
β	90°	116,59(3)°	90°	120,93(2)°
γ	90°	90°	90°	90°
Zellvolumen V	3,867 · 10 ⁹ pm ³	4,3972 · 10 ⁹ pm ³	3,771 · 10 ⁹ pm ³	5,455 · 10 ⁹ pm ³
Formeleinheiten Z	4	4	4	4
Dichte (ber.)	2,55 g/cm ³	2,38 g/cm ³	2,29 g/cm ³	2,38 g/cm ³
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α	MoK α
2 θ max.	56°	56°	60°	56°
Zahl der unabh. Reflexe mit F > 3 σ (F)	1864	2686	2453	4498
Absorptionskoeffizient μ (MoK α)	74,99 cm ⁻¹	33,14 cm ⁻¹	39,08 cm ⁻¹	54,02 cm ⁻¹
Strukturaufklärung	direkte Methoden	direkte Methoden	direkte Methoden	direkte Methoden
Verfeinerung	In, Fe, Se, C, O anisotrop, H-Lagen nicht lokalisiert	In, Mo, S, C, O anisotrop, Cp als starre Gruppe isotrop, H-Lagen nicht lokalisiert	In, Fe, S, C, O anisotrop, H isotrop	In, Mo, Te, C, O anisotrop, H-Lagen nicht lokalisiert
Zahl der verfeinerten Parameter	109	173	121	253
R-Werte				
<i>R</i>	0,062	0,076	0,029	0,043
<i>R_w</i>	0,062	0,076	0,029	0,043

Meßgerät: Siemens AED II; verwendete Rechenprogramme: SHELX [9], SCHAKAL [10]

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56147, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Wichtigste Bindungslängen und -winkel in **1**. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen (pm)			
In 1–Se 1	267,1(2)	In 1–Se 1 A	265,3(2)
In 1–Se 1 C	269,9(2)	In 1–Fe 1	250,4(2)
Bindungswinkel (°)			
In 1–Se 1–In 1 A	83,2(1)	In 1–Se 1–In 1 B	82,5(1)
Se 1–In 1–Se 1 A	96,3(1)	Se 1–In 1–Se 1 C	96,8(1)
Fe 1–In 1–Se 1	120,4(1)	Se 1 A–In 1–Fe 1	126,8(1)
Se 1 C–In 1–Fe 1	113,5(1)		

Tab. IV. Wichtigste Bindungslängen und -winkel in **3**. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen (pm)			
In 1–S 1	258,1(1)	In 1–S 1 B	253,5(1)
In 1–S 1 C	255,0(1)	In 1–Fe 1	249,3(1)
Bindungswinkel (°)			
In 1–S 1–In 1 B	84,6(1)	In 1–S 1–In 1 C	84,9(1)
S 1–In 1–S 1 B	95,3(1)	S 1–In 1–S 1 C	94,9(1)
Fe 1–In 1–S 1	113,8(1)	Fe 1–In 1–S 1 B	128,6(1)
Fe 1–In 1–S 1 C	122,7(1)		

Tab. III. Wichtigste Bindungslängen und -winkel in **2**. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen (pm)			
In 1–S 1	256,0(7)	In 1–S 2	256,4(6)
In 1–S 1 A	256,6(7)	In 2–S 1	254,8(6)
In 2–S 2	254,1(7)	In 2–S 2 A	255,3(6)
In 1–Mo 1	275,7(3)	In 1–Mo 2	274,4(3)
Bindungswinkel (°)			
In 1–S 1–In 2	85,5(2)	In 1–S 1–In 1 A	86,9(2)
In 2–S 1–In 1 A	86,9(2)	In 1–S 1–In 2	85,6(2)
In 1–S 2–In 2 A	84,3(2)	In 2–S 2–In 2 A	86,0(2)
S 1–In 1–S 2	93,9(2)	S 1–In 1–S 1 A	92,7(2)
S 2–In 1–S 1 A	95,3(2)	S 1–In 2–S 2	94,7(2)
S 1–In 2–S 2 A	96,0(2)	S 2–In 2–S 2 A	93,6(2)
Mo 1–In 1–S 1	125,8(2)	Mo 1–In 1–S 2	123,9(2)
Mo 1–In 1–S 1 A	117,4(2)	Mo 2–In 2–S 1	120,5(2)
Mo 2–In 2–S 2	124,4(2)	Mo 2–In 2–S 2 A	120,6(2)

Tab. V. Wichtigste Bindungslängen und -winkel in **4**. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen (pm)			
In 1–Te 1	285,6(1)	In 1–Te 2	288,7(1)
In 1 A–Te 1	283,9(1)	In 2–Te 1	289,8(1)
In 2–Te 2	285,4(1)	In 2 A–Te 2	288,2(1)
In 1–Mo 1	277,2(1)	In 2–Mo 2	277,2(1)
Bindungswinkel (°)			
In 1–Te 1–In 2	80,1(4)	In 1–Te 1–In 1 A	79,8(3)
In 2–Te 1–In 1 A	80,2(1)	In 1–Te 2–In 2	80,4(1)
In 1–Te 2–In 2 A	79,6(1)	Te 1–In 1–Te 2	99,1(1)
Te 1–In 1–Te 1 A	99,2(1)	Te 2–In 1–Te 1 A	100,1(1)
Te 1–In 2–Te 2	98,9(1)	Te 1–In 2–Te 2 A	98,9(2)
Te 2–In 2–Te 2 A	97,2(1)	Mo 1–In 1–Te 1	118,7(1)
Mo 1–In 1–Te 1 A	121,8(1)	Mo 1–In 1–Te 2	114,0(1)
Mo 2–In 2–Te 1	111,7(1)	Mo 2–In 2–Te 2	127,0(1)
Mo 2–In 2–Te 2 A	118,2(1)		

Tab. VI. Vergleich der wichtigsten Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **1–4**.

Verbindung	In–E (E = S, Se, Te)	In–Metall	In–E–In	E–In–E
1 [$\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{In}_4\text{Se}_4$]	265,3(2)–269,9(2)	250,4(2)	82,5(1)–83,2(1)	96,3(1)–96,8(1)
2 [$\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{In}_4\text{S}_4$]	254,1(7)–256,6(7)	274,4(3)–275,7(3)	84,3(2)–86,9(2)	92,7(2)–96,0(2)
3 [$\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{In}_4\text{S}_4$]	253,5(1)–258,1(1)	249,3(1)	84,6(1)–84,9(1)	94,9(1)–95,3(1)
4 [$\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{In}_4\text{Te}_4$]	283,9(1)–289,8(1)	277,2(1)	79,6(1)–80,4(1)	97,2(1)–100,1(1)

gen jedoch mehr als 340 pm betragen, weshalb keine bindenden In–In-Wechselwirkungen zu diskutieren sind. Über den vier Dreiecksflächen der In_4 -Tetraeder befindet sich jeweils ein Chalkogenatom, das als μ^3 -Brückenligand fungiert.

Abb. 3 verdeutlicht am Beispiel von **3**, daß die metallorganischen Reste die In_4E_4 -Systeme sehr effektiv abschirmen. Im Einklang damit verhalten sich die Verbindungen **1–4** relativ inert und zeigen nur geringe Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit.

Tab. VII. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm}^2 \times 10^4$] von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{In}_4\text{Se}_4]$ (1) $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j (U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
In 1	0,11023(6)	0,25785(6)	0,04229(6)	0,0337(3)
Se 1	0,0080(1)	0,1263(1)	0,0302(1)	0,0353(4)
Fe 1	0,2484(1)	0,2574(1)	-0,0354(1)	0,0340(6)
O 1	0,164(1)	0,208(1)	-0,193(1)	0,097(7)
O 2	0,262(1)	0,0857(9)	0,036(2)	0,14(1)
C 1	0,198(1)	0,228(1)	-0,132(1)	0,057(6)
C 2	0,258(1)	0,156(1)	0,004(2)	0,080(9)
C 11	0,309(1)	0,330(1)	0,062(1)	0,061(7)
C 12	0,264(1)	0,384(1)	-0,002(3)	0,12(1)
C 13	0,290(1)	0,374(1)	-0,087(1)	0,066(7)
C 14	0,354(1)	0,319(1)	-0,087(1)	0,069(8)
C 15	0,369(1)	0,298(1)	0,001(2)	0,10(1)

Tab. IX. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm}^2 \times 10^4$] von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{In}_4\text{S}_4]$ (3) $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j (U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
In 1	0,10835(2)	0,24324(2)	0,04302(2)	0,0373(1)
Fe 1	0,24825(4)	0,24395(4)	-0,03216(4)	0,0372(2)
S 1	0,11648(6)	0,24344(7)	0,21647(7)	0,0388(3)
O 1	0,1654(3)	0,2906(3)	-0,1981(3)	0,097(2)
O 2	0,2575(3)	0,4142(3)	0,0372(4)	0,113(2)
C 1	0,1977(3)	0,2722(3)	-0,1325(3)	0,059(2)
C 2	0,2538(3)	0,3469(3)	0,0089(5)	0,068(2)
C 11	0,3689(3)	0,2102(4)	0,0107(5)	0,075(2)
C 12	0,3560(3)	0,1829(4)	-0,0790(4)	0,068(2)
C 13	0,2881(4)	0,1269(3)	-0,0783(4)	0,066(2)
C 14	0,2582(3)	0,1181(3)	0,0101(5)	0,070(2)
C 15	0,3076(5)	0,1716(4)	0,0663(4)	0,073(2)

Tab. VIII. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm}^2 \times 10^4$] von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{In}_4\text{Se}_4]$ (2) $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j (U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
In 1	0,4691(1)	0,16266(7)	0,1111(1)	0,0391(5)
In 2	0,3697(1)	0,06505(7)	0,2197(1)	0,0382(5)
Mo 1	0,4483(2)	0,22819(8)	-0,0593(2)	0,0386(6)
Mo 2	0,1996(2)	0,00417(8)	0,1884(2)	0,0351(6)
S 1	0,3602(5)	0,1684(2)	0,2146(5)	0,042(2)
S 2	0,4642(5)	0,0587(2)	0,1030(5)	0,040(2)
O 10	0,226(1)	0,1964(8)	-0,101(2)	0,072(8)
O 11	0,563(2)	0,1216(8)	-0,076(2)	0,077(9)
O 12	0,343(1)	0,207(1)	-0,309(2)	0,078(9)
O 20	0,148(2)	0,0664(9)	-0,026(1)	0,067(7)
O 21	0,235(2)	0,090(1)	0,368(2)	0,10(1)
O 22	-0,024(1)	0,044(1)	0,128(2)	0,084(9)
C 10	0,310(2)	0,206(1)	-0,082(2)	0,047(8)
C 11	0,521(2)	0,160(1)	-0,071(2)	0,056(9)
C 12	0,381(2)	0,215(1)	-0,215(2)	0,055(9)
C 13	0,5008(2)	0,29619(8)	0,0808(2)	0,08(1) ⁺
C 14	0,5868(2)	0,27971(8)	0,0643(2)	0,08(1) ⁺
C 15	0,5668(2)	0,29444(8)	-0,0427(2)	0,10(1) ⁺
C 16	0,4684(2)	0,32002(8)	-0,0924(2)	0,10(1) ⁺
C 17	0,4276(2)	0,32110(8)	-0,0160(2)	0,10(1) ⁺
C 20	0,170(2)	0,0440(9)	0,056(2)	0,045(8)
C 21	0,224(2)	0,059(1)	0,302(2)	0,059(9)
C 22	0,055(2)	0,030(1)	0,145(2)	0,06(1)
C 23	0,3220(2)	-0,06624(8)	0,2281(2)	0,09(1) ⁺
C 24	0,2386(2)	-0,07705(8)	0,1250(2)	0,08(1) ⁺
C 25	0,1481(2)	-0,08500(8)	0,1392(2)	0,08(1) ⁺
C 26	0,1757(2)	-0,07912(8)	0,2511(2)	0,075(9) ⁺
C 27	0,2831(2)	-0,06752(8)	0,3061(2)	0,08(1) ⁺

⁺ Isotrop verfeinert.Tab. X. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm}^2 \times 10^4$] von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{In}_4\text{Te}_4]$ (4) $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j (U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te 1	0,13352(4)	0,27158(3)	0,36785(5)	0,0264(2)
Te 2	0,02303(4)	0,42071(3)	0,11307(6)	0,0310(2)
In 1	0,01780(4)	0,28447(4)	0,13230(6)	0,0260(2)
In 2	0,11569(4)	0,40853(4)	0,35198(6)	0,0282(2)
Mo 1	0,04701(5)	0,21759(5)	-0,01630(7)	0,0274(3)
Mo 2	0,26386(6)	0,46920(5)	0,50100(8)	0,0320(3)
O 10	-0,0659(7)	0,1232(5)	-0,2092(9)	0,064(4)
O 11	-0,0074(6)	0,1201(4)	0,1065(8)	0,049(3)
O 12	-0,1137(7)	0,3005(6)	-0,1547(8)	0,067(4)
O 20	0,3012(6)	0,3674(6)	0,3672(9)	0,062(4)
O 21	0,1471(8)	0,5729(5)	0,329(1)	0,083(5)
O 22	0,3990(8)	0,5348(7)	0,463(1)	0,095(6)
C 10	-0,0239(8)	0,1580(6)	-0,1380(9)	0,038(4)
C 11	0,0132(6)	0,1575(6)	0,0642(9)	0,033(3)
C 12	-0,0545(7)	0,2701(6)	-0,101(1)	0,040(4)
C 13	0,1648(7)	0,1873(8)	-0,022(1)	0,059(5)
C 14	0,1352(9)	0,2449(9)	-0,082(1)	0,063(6)
C 15	0,1437(9)	0,2933(8)	-0,007(2)	0,063(6)
C 16	0,1787(9)	0,265(1)	0,103(1)	0,068(6)
C 17	0,1933(8)	0,1995(9)	0,094(1)	0,058(5)
C 20	0,2850(8)	0,4045(7)	0,414(1)	0,045(4)
C 21	0,1908(9)	0,5329(6)	0,388(1)	0,052(4)
C 22	0,3501(9)	0,5117(7)	0,477(1)	0,056(5)
C 23	0,331(1)	0,4134(7)	0,673(1)	0,058(5)
C 24	0,243(1)	0,4120(9)	0,630(1)	0,072(6)
C 25	0,215(1)	0,477(1)	0,627(1)	0,069(7)
C 26	0,285(1)	0,5146(6)	0,668(1)	0,054(5)
C 27	0,3556(9)	0,4762(8)	0,695(1)	0,059(5)

Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Abb. 3. Raumerfüllungsmodell von **3** (In-Atome schraffiert, H-Lagen berechnet). Abb. 2. Molekülstruktur von **4** im Kristall.

Vergleicht man die strukturellen Parameter von **1–4** (Tab. VI), so stellt man fest, daß die Bindungslängen In–E mit wachsendem kovalenten Radius des Chalkogenatoms zunehmen. Die In–S-Abstände in **2** und **3** lassen sich mit Werten von 253,5(1)–258,1(1) pm in einen Bereich einordnen, der auch in anderen In–S-Verbindungen beobachtet wird, z. B. Diethylindiumthioacetat: 263,6 pm [4], Tris(diethyl-dithiophosphato)indium: 259,1(11)–263,3(9) pm [5]. Alle vier Heterokubane weichen von der Idealgeometrie in dem Sinne ab, daß die E–In–E-Winkel stets mehr als 90° betragen, während die Winkel an den Chalkogenatomen unter 90° liegen. Die Verzerrung der In_4E_4 -Gerüste nimmt dabei mit der In–E-Bindungslänge zu und erreicht das Maximum in **4** mit Te–In–Te- und In–Te–In-Winkeln von 97,2(1)–100,1(1)° bzw. 79,6(1)–80,4(1)°.

Aufgrund der isoelektronischen Beziehungen Indium – Aluminium und Chalkogen – ElR (El = N, P), können die Heterokubane **1–4** jedoch auch mit Aluminiumimiden, z. B. $\text{Ph}_4\text{Al}_4\text{N}_4\text{Ph}_4$ [7], oder erst kürzlich synthetisierten Aluminium–Phosphor-Kubane, z. B. $i\text{Bu}_4\text{Al}_4\text{P}_4(\text{SiPh}_3)_4$ [8], verglichen werden.

In der Literatur gibt es bisher nur wenige Hinweise auf Verbindungen mit Indium–Chalkogen-Heterokubangerüst. Ein Beispiel dafür ist $[\{\text{InMe}(\text{OH})(\text{O}_2\text{PPh}_2)\}_4]$ (**5**), das durch Oxidation von $(\text{Me}_2\text{InPPH}_2)_2$ dargestellt wurde [6]. **5** enthält jedoch im Gegensatz zu **1–4** keine tetraedrisch, sondern ausschließlich oktaedrisch koordinierte In-Atome.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden unter Argon- oder Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch von Wasser- und Sauerstoff-Spuren befreit.

Die Ausgangssubstanzen $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{InBr}]$, $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}\text{InCl}_2]$, $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2\text{InBr}]$ und $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}\text{InCl}_2]$ erhielten wir nach bekannten Verfahren [11].

$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{In}_4\text{Se}_4]$ (**1**)

Zu einer Lösung von 600 mg (1,09 mmol) $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{InBr}]$ in 50 ml THF gibt man 270 mg (1,20 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ und läßt rühren. Dabei verändert sich die Farbe der Lösung innerhalb mehrerer Stunden von rotbraun nach dunkel-

rot. Nach 5 Tagen Reaktionszeit filtriert man vom Unlöslichen ab und engt das Filtrat auf die Hälfte des Volumens ein. Dabei kristallisiert ein Teil des gebildeten **1** aus. Durch eine nachfolgende säulenchromatographische Aufarbeitung der Mutterlauge (Kieselgur, 20×2 cm) können $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2]$ und unumgesetztes $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{InBr}]$ mit Pentan bzw. Ether abgetrennt werden. **1** erscheint beim Eluieren mit Dichlormethan als grüne Zone. Aus der Lösung kristallisiert **1** in Form orangeroter Oktaeder.

Ausbeute: 75% (0,3 g). – IR (KBr), ν_{CO} (cm^{-1}): 1995 (Sch), 1991 (Sch), 1970 (sst), 1926 (sst), 1890 (Sch).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{Fe}_4\text{In}_4\text{Se}_4$ (1483,0)

Ber. C 22,68 H 1,36,

Gef. C 22,74 H 1,40.

$[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{In}_4\text{S}_4]$ (**2**)

Eine Lösung von 1,28 g (1,87 mmol) $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2\text{InBr}]$ in 50 ml THF wird mit 0,37 g (2,07 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt und 5 Tage gerührt. Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch von orange nach dunkelrot. Nach Abkondensieren aller flüchtiger Bestandteile wird der Rückstand mit Dichlormethan behandelt. Durch Übersichten des Filtrats mit Pentan erhält man **2** in Form orangeroter Kristalle.

Ausbeute: 56% (0,41 g). – IR (KBr), ν_{CO} (cm^{-1}): 1985 (sst), 1915 (st), 1875 (sst).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_{12}\text{Mo}_4\text{In}_4\text{S}_4$ (1567,8)

Ber. C 24,52 H 1,29,

Gef. C 24,10 H 1,32.

$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{In}_4\text{S}_4]$ (**3**)

Eine Lösung von 2,92 g (8,05 mmol) $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}\text{InCl}_2]$ in 100 ml THF wird mit 1,58 g (8,85 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt und gerührt. Die ursprünglich gelbe Lösung färbt sich zunächst intensiv orange und einige Minuten später fällt **3** als gelber Niederschlag aus. Aus der filtrierten, mit *n*-Heptan überschichteten Lösung erhält man **3** in Form orangeroter oktaedrischer Kristalle.

Ausbeute: 50% (1,3 g). – IR (KBr), ν_{CO} (cm^{-1}): 1995 (st), 1990 (sst), 1974 (sst), 1895 (st).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{Fe}_4\text{In}_4\text{S}_4$ (1295,4)

Ber. C 25,96 H 1,55,

Gef. C 26,36 H 1,69.

$[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_4\text{In}_4\text{Te}_4]$ (**4**)

Zu einer Lösung von 1,0 g (2,32 mmol) $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}\text{InCl}_2]$ in 80 ml THF gibt man un-

ter Rühren 0,64 g (2,32 mmol) $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$. Dabei verändert sich die Farbe der Lösung langsam von gelb nach rotbraun. Nach 3 Tagen Reaktionszeit wird der gelb-grüne Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit *n*-Heptan überschichtet. An der Phasengrenze bilden sich gelbe Kristalle von **4**.

Ausbeute: 57% (0,64 g). – IR (KBr), ν_{CO} (cm^{-1}): 1982 (sst), 1906 (sst), 1874 (sst).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_{12}\text{Mo}_4\text{In}_4\text{Te}_4$ (1949,9)

Ber. C 19,71 H 1,03,

Gef. C 20,60 H 1,20.

-
- [1] L. M. Clarkson, W. Clegg, N. C. Norman, A. J. Tucker und P. M. Webster, *Inorg. Chem.* **27**, 2653 (1988); N. A. Compton, R. J. Errington und N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **31**, 91 (1990) und dort zitierte Literatur; L. M. Clarkson, N. C. Norman und L. J. Farrugia, *Organometallics* **10**, 1286 (1991).
- [2] K. Merzweiler und L. Weisse, *Z. Naturforsch.* **45b**, 971 (1990).
- [3] K. Merzweiler und L. Weisse, *Z. Naturforsch.* **46b**, 695 (1991).
- [4] H. D. Hausen und H. J. Guder, *J. Organomet. Chem.* **57**, 243 (1973).
- [5] P. Coggon, J. D. Lebedda, A. T. McPhail und R. A. Palmer, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 78.
- [6] A. M. Arif und A. R. Barron, *Polyhedron* **7**, 2091 (1988).
- [7] T. R. R. McDonald und W. S. McDonald, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1649 (1972).
- [8] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood und S. G. Bott, *Angew. Chem.* **102**, 1504 (1990).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976), Göttingen (1986).
- [10] E. Keller, SCHAKAL, A FORTRAN program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [11] A. T. T. Hsieh und M. J. Mays, *J. Organomet. Chem.* **37**, 9 (1972).