

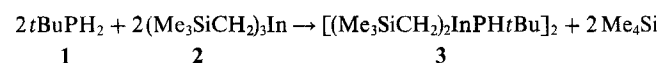
Kurzmitleilung / Short Communication

Darstellung eines viergliedrigen Indium-Phosphor-Rings mit am Phosphor gebundenem Wasserstoff. – Kristallstruktur von $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InPH}t\text{Bu}]_2$ Udo Dembowski^a, Mathias Noltemeyer^a, Wilfried Rockensüß^a, Michael Stuke^b und Herbert W. Roesky^{**a}Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen^a,
Tammannstraße 4, D-3400 GöttingenMax-Planck-Institut für biophysikalische Chemie^b,
Am Fassberg, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 11. Juli 1990

Key Words: Indium-phosphorus four-membered ring / Phosphide / Phosphorus-indium bond /
Phosphorus-hydrogen bond**Preparation of a Four-Membered Indium-Phosphorus Ring with a Hydrogen Atom Bound to Phosphorus. – Crystal Structure of $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InPH}t\text{Bu}]_2$** Reaction of $t\text{BuPH}_2$ (1) with $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$ (2) in the presence of Ag^+ ions leads to $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InPH}t\text{Bu}]_2$ (3). According to an X-ray structure analysis, 3 forms a four-membered planar P_2In_2 ring with alternating P–In bonds and crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$.

Das Interesse an Verbindungen mit einer Phosphor-Indium-Bindung hat in den letzten Jahren zugenommen. Diese Verbindungen können als Vorstufen für die Darstellung von Indiumphosphid dienen, das in der opto-elektronischen Industrie Verwendung findet¹⁾. Viergliedrige In_2P_2 -Ringe sind bekannt, sie zeichnen sich dadurch aus, daß jeweils zwei organische Reste an den Indium- und Phosphoratomen gebunden sind^{2–4)}. Nach Untersuchungen von Bradley et. al.⁵⁾ gelingt es, aus $[\text{Me}_2\text{InPrBu}_2]_2$ bei 480°C InP durch Molekularstrahl-Epitaxie abzuschneiden. Dies gelingt jedoch nur in Gegenwart von dissoziiertem Phosphan. Nach unseren Überlegungen könnte der Wasserstoffgehalt dafür verantwortlich sein. Wir waren deshalb interessiert zu untersuchen, ob auch viergliedrige Ringe darstellbar sind, die Wasserstoffatome als Substituenten haben. Über die Reaktion von $t\text{BuPH}_2$ mit $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$ berichten wir nachfolgend.

Synthese von $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InPH}t\text{Bu}]_2$ (3)Die Darstellung von 3 gelingt durch Thermolyse von $t\text{BuPH}_2$ (1) und $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$ (2) in Gegenwart von AgNO_3 .

3 entsteht dabei in 38proz. Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 3 (Abb. 1) zeigt das Vorliegen eines viergliedrigen In_2P_2 -Rings mit alternierenden In–P-Bindungen. Das Molekül ist zentrosymmetrisch, und der In_2P_2 -Ring ist daher planar. Die *tert*-Butylgruppen an den Phosphoratomen nehmen zueinander die *trans*-Stellung ein, wobei jeweils eine *tert*-Butylgruppe oberhalb und unterhalb der Ringebene liegt. Die In–P-Bindungslängen betragen 263.3(1) und 263.8(1) pm und sind somit in etwa gleich lang. Vergleichsweise findet man für $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InPPh}_2]_2$ ⁴⁾ In–P-Abstände von 263.2(2) und 266.4(1) pm und für $[\text{Et}_2\text{InPrBu}_2]_2$ ³⁾ 263.5(2) pm. Ausgewählte Bindungslän-

gen und -winkel werden in Tab. 1 mitgeteilt. Sowohl die Phosphor- als auch die Indium-Atome sind stark verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die P–In–P'- und die In–P–In'-Bindungswinkel betragen 81.7 und 98.3° und entsprechen nahezu denen in $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InPPh}_2]_2$ (81.8, 98.3°). Atomkoordinaten enthält Tab. 2.

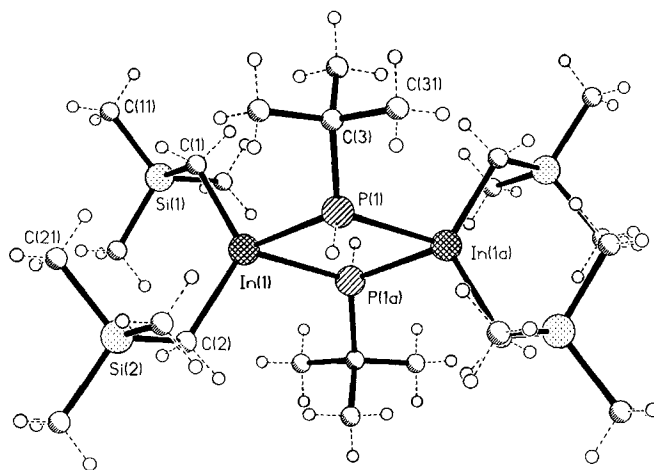


Abb. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall

Zur Pyrolyse der Verbindung wurde eine 0.04 M Lösung in Toluol auf ein Al_2O_3 -Substrat aufgebracht. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende kristalline Rückstand wurde unter N_2 -Atmosphäre mit einem 514.5-nm-Ar-Ionen-Laser bestrahlt. Die Pyrolyse der Verbindung bei 0.1 W Laserausgangsleistung (0.05 W Laserfokus) ergab eine schwarz glänzende Abscheidung. Das EDA-Spektrum dieser Abscheidung zeigt neben In und P einen sehr hohen SiC-Anteil.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3**.

In(1)-C(1)	216.1 (4)	In(1)-C(2)	217.3 (5)
In(1)-P(1)	263.8 (1)	In(1)-P(1a)	263.3 (1)
P(1)-C(3)	187.4 (4)	P(1)-In(1a)	263.3 (1)
C(1)-In(1)-C(2)	122.8(2)	C(1)-In(1)-P(1)	111.0(1)
C(2)-In(1)-P(1)	111.7(1)	C(1)-In(1)-P(1a)	110.7(1)
C(2)-In(1)-P(1a)	111.5(1)	P(1)-In(1)-P(1a)	81.7(1)
In(1)-P(1)-C(3)	119.9(1)	In(1)-P(1)-In(1a)	98.3(1)
C(3)-P(1)-In(1a)	120.5(1)		

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm²] von **3**.

	x	y	z	U(eq)*
In(1)	7853(1)	8575(1)	5713(1)	46(1)
C(1)	9066(3)	9455(3)	5846(2)	68(2)
Si(1)	8965(1)	10861(1)	5676(1)	82(1)
C(11)	10050(5)	11519(5)	6003(4)	159(4)
C(12)	8141(6)	11465(4)	5982(4)	158(5)
C(13)	8555(4)	11096(4)	4753(3)	125(3)
C(2)	7007(3)	8821(3)	6316(2)	58(2)
Si(2)	7486(1)	8516(1)	7217(1)	61(1)
C(21)	8600(4)	9130(5)	7600(3)	114(3)
C(22)	7641(4)	7095(4)	7338(2)	91(2)
C(23)	6725(4)	8981(4)	7660(3)	102(3)
P(1)	8113(1)	6584(1)	5559(1)	45(1)
C(3)	9279(2)	6031(3)	5888(2)	53(1)
C(31)	9236(3)	4870(3)	5761(2)	86(2)
C(32)	9686(3)	6236(4)	6624(2)	80(2)
C(33)	9839(3)	6555(4)	5522(2)	82(2)

* Ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Volkswagen-Stiftung* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in heiß zusammengesetzten und i. Vak. (10^{-3} Torr) abgekühlten Glasapparaturen unter Inertgas (N_2) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturmethoden sorgfältig getrocknet und gereinigt. — IR: Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten, Perkin-Elmer-Spektrometer 180. — MS: Varian-Gerät CH5. — NMR: Bruker WP 80 SY und AM 250, externe Standards TMS (1H , und ^{29}Si) bzw. 85proz. H_3PO_4 (^{31}P). — Elementaranalyse: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — EDA-Messungen: Firma ABB, Heidelberg.

Dimer 3 von (*tert*-Butylphosphan)bis[(trimethylsilyl)methyl]indium: 1.20 g (3.19 mmol) **2** werden mit einigen $AgNO_3$ -Kristallen versetzt und 0.43 g (4.78 mmol) **1** bei $-196^\circ C$ aufkondensiert. Man

läßt auf Raumtemp. erwärmen und erhitzt noch vorsichtig mittels eines Föns, bis das Reaktionsgemisch zähflüssig wird. Der Überschuß an **1** wird i. Vak. entfernt und der etwas ölige Rückstand in wenig Toluol aufgenommen. Man erhält bei Raumtemp. 0.46 g (38%) farblose Kristalle, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren; Schmp. $146^\circ C$. — IR: $\tilde{\nu} = 1297\text{ cm}^{-1}$ st, 1246 sst, 957 st, 854 sst, 828 st, 752 st, 721 st. — 1H -NMR (250 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.15$ bis 0.1 (m, 8H, CH_2), 0.26 (s, 36H, Me_3Si), 1.20 (m, 18H, Me_3C). — ^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -53.4$ (s), -55.6 (s, schwach). — ^{29}Si -NMR (49.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.66$ (t, $^3J_{PSi} = 3.2$ Hz). — EI-MS: m/z (%) = 755 [$M^+ - H$] (1), 289 [$(Me_3SiCH_2)_2In$] (100).

$C_{24}H_{64}In_2P_2Si_4$ (756.7) Ber. C 38.09 H 8.52 P 8.19
Gef. C 38.0 H 8.3 P 8.0

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3**⁷⁾: Das Dimer kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $c2/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 1579.6(3)$, $b = 1289.0(2)$, $c = 2137.5(4)$ pm und $\beta = 109.91(2)^\circ$, $z = 4$, $D_{ber.} = 1.23\text{ Mgm}^{-3}$. 2842 Röntgenintensitäten wurden mit einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer mit $Mo-K_\alpha$ -Strahlung bis $2\theta_{max} = 45^\circ$ gemessen, und es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durch azimuthale Abtastung durchgeführt. Strukturlösung durch Schweratom-Methode, anschließend anisotrope Least-Squares-Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, H-Atome mit Riding-Model außer H(1) [an P(1)], das frei verfeinert wurde. 2383 symmetrieunabhängige Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$ für die Verfeinerung verwendet: $R = 0.027$, $R_w = 0.034$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0001 F_o^2$; verwendete Programme: SHELXS-86 und SHELX-76⁸⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 2501-94-2 / 2: 69833-15-4 / 3: 129239-42-5

- ¹⁾ A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **191** (1989) 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1208.
- ²⁾ K. A. Aitchison, J. D. J. Backer-Dirks, D. C. Bradley, M. M. Faktor, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, B. Hussain, R. L. Short, *J. Organomet. Chem.* **366** (1989) 11.
- ³⁾ N. W. Alcock, I. A. Degnan, M. G. H. Wallbridge, H. R. Powell, M. McPartlin, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **361** (1989) C33.
- ⁴⁾ O. T. Beachley jr., J. P. Kopasz, H. Zhang, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **325** (1987) 69.
- ⁵⁾ D. A. Andrews, G. J. Davies, D. C. Bradley, M. M. Faktor, D. M. Frigo, E. A. D. White, *Semicond. Sci. Technol.* **3** (1988) 1053.
- ⁶⁾ O. T. Beachley jr., R. N. Rusinko, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1966.
- ⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54721, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ^{8a)} G. M. Sheldrick, SHELX-76, Cambridge 1976. — ^{8b)} G. M. Sheldrick, SHELX-86, Göttingen 1986.

[243/90]