

Darstellung und Kristallstruktur von $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{Ad}]_2$

U. Dembowski, H. W. Roesky*, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, D. Stalke und G. M. Sheldrick

Göttingen, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 19. August 1991.

Herrn Professor Peter Satori zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$ mit AdPH_2 (Ad = Adamantyl) führt in Gegenwart katalytischer Mengen AgNO_3 unter Abspaltung von Tetramethyl-

thylsilan in 30% Ausbeute zu $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{Ad}]_2$ **1**. Die Kristallstruktur von **1** wird diskutiert.

Preparation and Crystal Structure of $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{Ad}]_2$

Abstract. Reaction of $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$ with AdPH_2 (Ad = adamantyl) in the presence of AgNO_3 leads to $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{Ad}]_2$ **1** in 30% yield. The crystal structure of **1** is discussed.

Key words: Indium-phosphorus four-membered ring; phosphide; phosphorus-indium bond; phosphorus-hydrogen bond

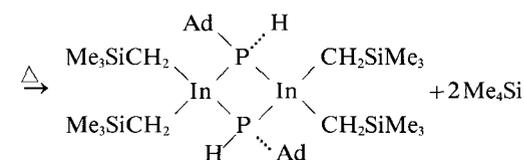
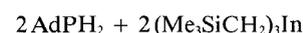
Die Chemie und die Strukturen von In—P-Verbindungen sind seit kürzerer Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen, da diese Substanzen als Vorstufen für die Darstellung von Indium-Phosphid dienen können, welches in der Optoelektronik Verwendung findet [1]. In der Literatur werden erst wenige viergliedrige In_2P_2 -Ringe beschrieben. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß jeweils zwei organische Reste an den Indium- und Phosphoratom gebunden sind. Die Moleküle $[\text{Me}_2\text{InP}(\text{t-Bu})_2]_2$ [2], $[\text{Et}_2\text{InP}(\text{t-Bu})_2]_2$ [3] und $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InPPh}_2]_2$ [4] sind dabei röntgenstrukturanalytisch untersucht worden. Bradley und Mitarb. [5] gelang es, aus $[\text{Me}_2\text{InP}(\text{t-Bu})_2]_2$ bei 480 °C Indium-Phosphid durch Molekularstrahl-Epitaxie abzuscheiden. Dies jedoch nur, wenn gleichzeitig dissoziiertes Phosphan durchgeleitet wurde, wofür der Wasserstoffgehalt verantwortlich sein könnte. Wir waren deshalb interessiert zu untersuchen, ob auch viergliedrige In_2P_2 -Ringe darstellbar sind, die Wasserstoff-Atome am Phosphor gebunden enthalten.

Erst kürzlich gelang es uns, den ersten Vertreter dieser Substanzklasse, das $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{t-Bu}]_2$ [6], durch Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$ und t-BuPH_2 in Gegenwart von katalytischen Mengen AgNO_3 herzustellen. Die Laser-Pyrolyse dieser Verbindung zeigte, daß die

Abscheidung von Indium-Phosphid auf diesem Wege möglich ist. Wir wollten deshalb feststellen, ob sich weitere Verbindungen mit am Phosphor gebundenem Wasserstoff darstellen lassen. Über Synthese und Struktur von $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{Ad}]_2$ berichten wir nachfolgend.

Beschreibung der Versuche

Die Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$ [7] und AdPH_2 in Gegenwart von AgNO_3 führte unter Abspaltung von Tetramethylsilan zu $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{Ad}]_2$ **1**

Ad = Adamantyl **1**

Die Verbindung **1** konnte aus Toluol in Form farbloser Kristalle in 30% Ausbeute erhalten werden.

Diskussion der Röntgenstruktur von 1

Abbildung 1 zeigt die Struktur von **1** im Kristall.

Tabelle 1 listet die Atomkoordinaten auf. Das Molekül besitzt ein kristallographisches Inversionszentrum, so daß der viergliedrige In_2P_2 -Ring planar ist.

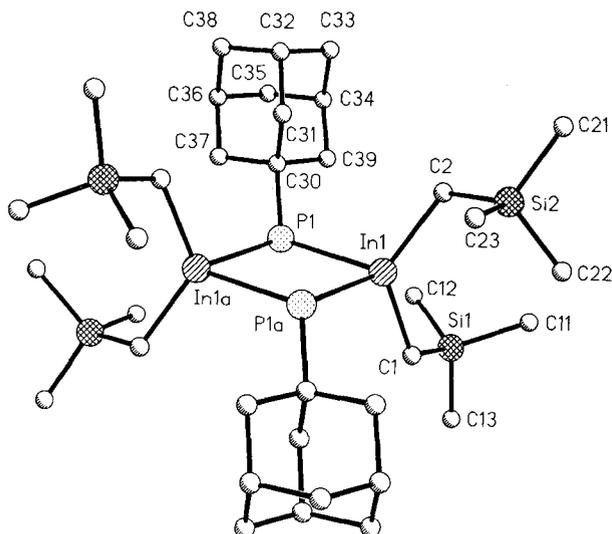


Abb. 1 Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{Ad}]_2$ **1**

Tabelle 1 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

Atom	x	y	z	U(eq)*
In(1)	769(1)	4245(1)	6406(1)	26(1)
P(1)	470(1)	3400(1)	4575(1)	29(1)
C(30)	2082(4)	2133(3)	3636(3)	26(1)
C(31)	3294(4)	2727(4)	3093(3)	31(1)
C(32)	4655(4)	1712(4)	2317(3)	38(2)
C(33)	5220(4)	484(4)	3075(4)	50(2)
C(34)	4022(5)	-111(4)	3611(4)	51(2)
C(35)	3605(5)	-491(4)	2639(5)	57(2)
C(36)	3029(4)	729(4)	1877(4)	47(2)
C(37)	1662(4)	1752(4)	2646(4)	39(2)
C(38)	4225(4)	1335(4)	1338(3)	45(2)
C(39)	2671(4)	898(4)	4395(4)	41(2)
C(1)	-884(4)	3886(4)	7937(3)	33(1)
Si(1)	-511(1)	2228(1)	8684(1)	34(1)
C(11)	854(6)	1934(5)	9532(5)	61(2)
C(12)	243(5)	901(4)	7600(4)	47(2)
C(13)	-2259(6)	2095(5)	9716(4)	61(2)
C(2)	3053(4)	3836(4)	6314(3)	34(2)
Si(2)	3435(1)	4858(1)	7195(1)	37(1)
C(21)	5440(6)	4311(5)	7080(6)	72(3)
C(22)	2448(9)	4695(7)	8776(5)	95(4)
C(23)	2846(5)	6635(4)	6686(5)	60(2)

* U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

In Tabelle 2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{Ad}]_2$ **1**, $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{t-Bu}]_2$ [6] und $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InPPh}_2]_2$ [4] zusammengestellt.

Die In—P-Bindungslängen liegen zwischen 263,3 (1) und 267,6 (1) pm und sind gut miteinander vergleichbar.

Auch die Winkel innerhalb des viergliedrigen In_2P_2 -Ringes weisen keine signifikanten Unterschiede auf.

In allen Molekülen sind sowohl die Indium- als auch die Phosphoratome stark verzerrt tetraedrisch koordiniert.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel

	$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{Ad}]_2$	$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})(\text{t-Bu})]_2$	$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InPPh}_2]_2$
Bindungsabstand (pm)	1	[6]	[4]
In(1)—P(1)	264,2(1)	263,8(1)	264,3(2)
In(1)—P(1 a)	267,6(1)	263,3(1)	266,4(2)
P(1)—C(30)	187,0(3)	187,4(4)	182,9(8)
In(1)—C(1)	216,9(4)	216,1(4)	219,8(7)
In(1)—C(2)	216,9(4)	217,3(5)	220,6(8)
Bindungswinkel (°)			
P(1)—In(1)—P(1 a)	81,8(1)	81,7(1)	83,2(1)
In(1)—P(1)—In(1 a)	98,2(1)	98,3(1)	96,8(1)
C(1)—In(1)—C(2)	125,7(2)	122,8(2)	127,8(3)
C(1)—In(1)—P(1)	106,8(1)	111,0(1)	112,1(3)
In(1)—P(1)—C(30)	119,5(1)	119,9(1)	110,0(3)
P(1)—In(1)—C(2)	112,8(1)	111,7(1)	104,9(2)
P(1 a)—In(1)—C(1)	107,9(1)	110,7(1)	110,1(2)
P(1 a)—In(1)—C(2)	113,1(1)	111,5(1)	109,6(2)
In(1 a)—P(1)—C(30)	119,1(1)	120,5(1)	116,9(3)

Experimenteller Teil

Es wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff gearbeitet. Die Lösungsmittel und Ausgangsstoffe wurden in sorgfältig gereinigtem Zustand eingesetzt.

Folgende Meßgeräte dienten zur Datensammlung: IR-Spektrum, BioRad FTS-7 3250-SPC; Massenspektrum, Varian MAT CH5; NMR-Spektren, Bruker AM 250; Schmelzpunkt, abgeschmolzene Glaskapillare auf Büchi 510 ohne Korrektur; die Elementaranalyse wurde im Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, durchgeführt. $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$ wurde nach Literaturvorschrift [7] hergestellt.

Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP(H)Ad}]_2$ 1. Man versetzt 0,96 g (2,55 mmol) $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$ mit einigen AgNO_3 -Kristallen und gibt anschließend 0,55 g (3,27 mmol) AdPH_2 mittels einer Spritze zu, wobei eine leichte Erwärmung eintritt und das Reaktionsgemisch sich etwas dunkel färbt. Es wird noch vorsichtig mittels eines Föns erhitzt und das überschüssige AdPH_2 anschließend im Ölpumpenvakuum bei 60 °C entfernt. Der ölige Rückstand wird in Toluol aufgenommen. Man erhält bei -24 °C 0,33 g (30%) farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 154 °C.

Analyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{76}\text{In}_2\text{P}_2\text{Si}_4$ (912,9): C 46,1 (ber. 47,4); H 8,2 (8,4); P 6,6 (6,8)%.

IR (KBr, Nujol-Verreibung, cm^{-1}): 1402 (sst), 1245 (sst), 1117 (st), 1036 (st), 853 (sst), 829 (sst), 720 (st).

Massenspektrum (EI): m/z 289 ($(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{In}$, 100), 168 (AdPH_2 , 5), 145 (Me_2In , 50), 135 (Ad , 92), 115 (In , 37), 73 (Me_3Si , 18).

$^1\text{H-NMR}$ (250,1 MHz, C_6D_6 , TMS ext., ppm): -0,06 - (+) 0,43 (m, 44H, Me_3SiCH_2), 1,45 - 2,04 (m, 30H, Ad), 2,70 (d, 2H, PH, $^1J_{\text{HP}} = 188$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (101,3 MHz, C_6D_6 , ppm): -82,6 (s)

Kristallstrukturanalyse

Kristalldimensionen 0,1 · 0,15 · 0,3 mm, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 1019,0(2)$, $b = 1092,1(2)$, $c = 1196,0(2)$ pm, $\alpha = 81,30(1)$, $\beta = 71,90(1)$, $\gamma = 68,04(1)^\circ$, $V = 1,1724(4)$ nm³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1,29$ Mg m⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1,175$ nm⁻¹, 4250 gesammelte Reflexe, davon 4099 unabhängige und 3758 beobachtete mit $|F| > 4\sigma(F)$, empirische Absorptionskorrektur mit 499 Reflexmessungen bei verschiedenen ψ -Winkeln, Strukturlösung mit Patterson- und Fouriermethoden [8]. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoff-

atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert. Das am Phosphoratom gebundene Wasserstoffatom konnte nicht eindeutig lokalisiert werden und wurde daher nicht in die Verfeinerung einbezogen. Verfeinerung mit 204 Parametern auf $R = 0,032$, $R_w = 0,034$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0001 F^2$, maximale und minimale Restelektrodenichte: $1,32 \cdot 10^{-6}$ bzw. $-0,97 \cdot 10^{-6}$ e⁻pm⁻³.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55 600 der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der VW-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung.

Literatur

- [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] U. Dembowski, M. Noltemeyer, W. Rockensüß, M. Stuke, H. W. Roesky: *Chem. Ber.* **123** (1990) 2335
- [7] O. T. Beachley jr., R. N. Rusinko: *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1966
- [8] G. M. Sheldrick: *Acta. Crystallogr. A* **46** (1990) 467

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. H. W. Roesky
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Tammannstr. 4
 W-3400 Göttingen, Bundesrepublik Deutschland