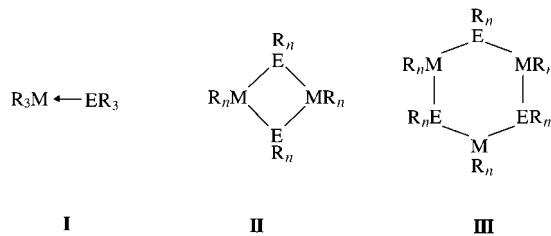


[Me₂AlBi(SiMe₃)₂]₃ – die erste strukturell charakterisierte Organometallverbindung mit einer Bindung zwischen einem Element der Gruppe 13 und Bi**

Stephan Schulz* und Martin Nieger

Professor Edgar Niecke zum 60. Geburtstag gewidmet

In den letzten zwei Jahrzehnten standen Verbindungen der 13. und der 15. Gruppe (III-V-Verbindungen), nicht zuletzt wegen ihrer Eignung als Single-Source-Vorstufen zur Herstellung dünner Filme durch CVD-Verfahren (CVD = chemical vapor deposition), im Mittelpunkt umfangreicher Forschungen. Zahlreiche Amide, Phosphide und Arsenide der Elemente Al, Ga und In wurden in Form einfacher 1:1-Lewis-Säure-Base-Addukte (Typ I) oder Ringverbindungen (Typ II und III) synthetisiert.^[1]



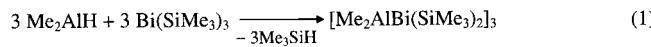
M = Al, Ga, In; E = N, P, As, Sb; R = Alkyl

Grundlegende Arbeiten hinsichtlich der Synthese und der strukturellen Charakterisierung von Ga- und In-Antimoniden wurden in den letzten Jahren von Wells et al.^[2] sowie anderen Arbeitsgruppen durchgeführt.^[3] Unter Abspaltung von Me₃SiCl (Dehalosilylierung) wurden ausgehend von Sb(SiMe₃)₃ und Bisorganogallium- sowie -indiumchloriden (R₂GaCl, R₂InCl) überwiegend viergliedrige Ringe des Typs II synthetisiert. Kürzlich beschrieben wir die Synthesen und Strukturen der ersten Organometallverbindungen mit Al-Sb-Bindungen.^[4] Sb(SiMe₃)₃ reagiert mit Bisorganoaluminiumhydriden R₂AlH unter Abspaltung von Me₃SiH (Dehydro-silylierung) zu den entsprechenden Ringsystemen [R₂AlSb(SiMe₃)₂]_x und mit Aluminiumtrialkylen zu den einfachen Addukten R₃Al ← Sb(SiMe₃)₃.

Organometall-Bi-Heterocyclen [R_xMBiR_x]_x mit Bi und dem Hauptgruppenelement M in 1:1-Stöchiometrie wurden bislang nur in Form viergliedriger Ringe vom Typ II (M = Hauptgruppenelement, E = Bi) synthetisiert und strukturell charakterisiert. In diesen Verbindungen sind die Bi-Atome über elektronegative Heteroatome wie Sauerstoff^[5] oder Stickstoff^[6] verknüpft. Die einzige strukturell charakterisierte Ringverbindung, in der die Bi-Atome über ein elektroposi-

tives Element verknüpft sind, ist [Cp^{*}SmBi]₂, eine Verbindung mit viergliedrigem Sm₂Bi₂-Grundkörper.^[7]

Wir berichten hier erstmals über Verbindungen der 13. Gruppe mit dem höheren Homologen Bi. Unter Dehydro-silylierung reagieren äquimolare Mengen Me₂AlH und Bi(SiMe₃)₃ quantitativ zu [Me₂AlBi(SiMe₃)₂]₃, einer sechs-gliedrigen Ringverbindung vom Typ III mit Al-Bi-Bindungen [Gl. (1)]. [Me₂AlBi(SiMe₃)₂]₃ ist eine farblose, extrem luft-empfindliche Verbindung, die durch Elementaranalyse sowie



¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Darüber hinaus wurde die Festkörperstruktur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Im ¹H-NMR-Spektrum treten die Signale für die Me- und die SiMe₃-Gruppen bei δ = 0.32 bzw. 0.76 auf, das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt lediglich die SiMe₃-Gruppen bei δ = 7.02.^[8] Das Massenspektrum weist als Signale mit der höchsten Masse Peaks bei m/z 710 (Bi₂(SiMe₃)₄⁺) und m/z 428 (Bi(SiMe₃)₃⁺) auf. Ein Signal bei m/z 57 entspricht dem Me₂Al⁺-Fragment. Der Molekülionenpeak [Me₂AlBi(SiMe₃)₂]₃⁺ konnte nicht detektiert werden. Offensichtlich ist die Verbindung thermisch zu instabil und zerfällt unter den Meßbedingungen zu den beschriebenen Bi-Verbindungen. Im ¹H-NMR-Spektrum finden sich keine Hinweise auf Verunreinigungen mit Bi(SiMe₃)₃ oder Bi₂(SiMe₃)₄.^[9]

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung in Pentan bei 0 °C erhalten.^[10] [Me₂AlBi(SiMe₃)₂]₃ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/n (Abbildung 1). Innerhalb des zentralen sechs-gliedrigen Al₃Bi₃-Ringes nehmen die Al- und Bi-Atome eine

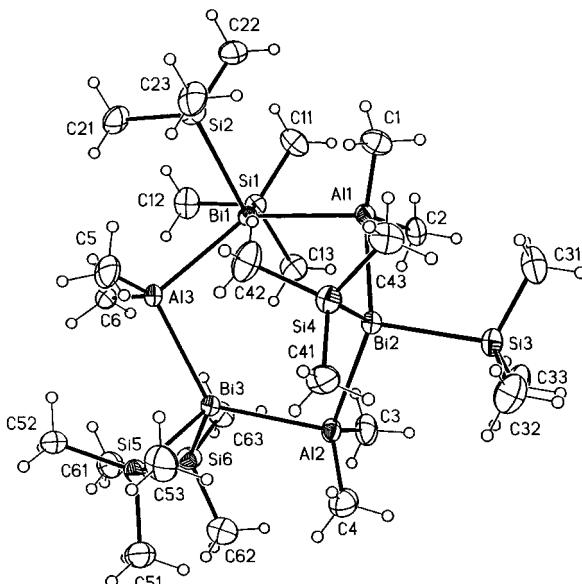


Abbildung 1. Struktur von [Me₂AlBi(SiMe₃)₂]₃ im Kristall. Ausgewählte Bindungsängste [Å] und -winkel [°]: Bi1-Al1 2.793(3), Bi1-Al3 2.790(3), Bi2-Al1 2.755(3), Bi2-Al2 2.766(3), Bi3-Al2 2.766(3), Bi3-Al3 2.773(3), Bi1-Si1 2.646(3), Bi1-Si2 2.640(3), Al1-C1 1.967(9), Al1-C2 1.960(9); Al1-Bi1-Al3 130.48(9), Al1-Bi2-Al2 121.67(9), Al2-Bi3-Al3 128.40(8), Bi1-Al1-Bi2 101.00(9), Bi2-Al2-Bi3 101.78(9), Bi1-Al3-Bi3 104.13(8), C1-Al1-C2 122.4(4), Si1-Bi1-Si2 100.75(8).

[*] Dr. S. Schulz, Dr. M. Nieger

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Fax: (+49)228-73-5327
E-mail: stephan@ac4010se.chemie.uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie gefördert. S.S. dankt Prof. E. Niecke für die finanzielle Unterstützung.

verzerrt tetraedrische Anordnung ein. Die Al-Bi-Bindungslängen liegen zwischen 2.755(3) und 2.793(3) Å, was geringfügig länger als die Summe der Kovalenzradien dieser Atome (2.72 Å) ist.^[11] Die Al-Bi-Abstände an Bi2 und Bi3 sind im Vergleich zu denen an Bi1 um ca. 3 pm verkürzt. Analoge Strukturbefunde wurden bei den isostrukturellen Verbindungen $[Me_2GaSb(SiMe_3)_2]_3$ ^[12] und $[Me_2AlSb(SiMe_3)_2]_3$ erhalten.^[4b] Da Organometallverbindingen mit Al-Bi-Bindungen unbekannt sind, wurde zum Vergleich der Al-Bi-Abstand im Zintl-Anion $[Al_2Bi_6]^{10-}$ (in $Ca_3Al_2Bi_6$) herangezogen, für den Werte zwischen 2.800 und 2.869 Å gemessen wurden.^[13] Die endocyclischen Al-Bi-Al-Bindungswinkel in $[Me_2AlBi(SiMe_3)_2]_3$ überspannen einen relativ großen Bereich von 121.7(1) bis 130.5(1) $^\circ$, die entsprechenden Bi-Al-Bi-Winkel betragen 101.0(1) bis 104.1(1) $^\circ$. Der vergrößerte Winkel an Al und der verkleinerte an Bi stehen in Übereinstimmung mit dem VSEPR-Modell. Ähnliche Werte wurden auch in sechsgliedrigen Ringen mit einem Al_3E_3 -Gerüst (E = Element der 15. Gruppe), wie $[Me_2AlNH_2]_3$,^[14] $[(Me_3Si)_2AlP(H)(cyclo-C_6H_{11})]_3$,^[15] $[H_2AlP(SiMe_3)_2]_3$,^[16] $[Me_2AlAsPh_2]_3 \cdot 2C_7H_8$ ^[17] und $[Me_2AlSb(SiMe_3)_2]_3$,^[4b] gefunden. Die durchschnittlichen Al-C- (1.958(9) Å) und Bi-Si-Bindungsabstände (2.635(3) Å) liegen im erwarteten Bereich.

Der beschriebene Reaktionstyp bietet einen einfachen Zugang zu Al-Verbindungen mit den höheren Homologen der 15. Gruppe, Sb und Bi, die mit anderen etablierten Methoden wie Salz-, Alkan- oder Dehalosilylierung nicht hergestellt werden können. Da die analogen P- und As-Verbindungen ebenfalls durch Dehydrosilylierung herstellbar sind, erscheint diese Methode zur Synthese von Al-Pnukogen-Verbindungen generell einsetzbar. Das Synthesepotential hinsichtlich der Herstellung analoger Ga- und In-Verbindungen ist Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

Experimentelles

Me_2AlH (0.12 g, 2 mmol)^[18] und $Bi(SiMe_3)_3$ (0.86 g, 2 mmol)^[19] wurden bei Raumtemperatur zusammengegeben. Augenblicklich setzte eine Gasentwicklung ein, und nach 30 s bildete sich ein hellbrauner Feststoff. Nach Erhitzen auf 50 °C (10 min) wurde der Feststoff in heißem Pentan gelöst. Bei 0 °C fielen 0.78 g (0.63 mmol, 94 %) farblose Kristalle an. Schmp. 132 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%): ber. für $C_{24}H_{72}Al_3Bi_3Si_6$: C 23.30, H 5.87; gef.: C 22.98, H 5.70; 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.32 (s, 3H, Me), 0.76 (s, 9H, $SiMe_3$); ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 7.02 ($SiMe_3$); MS (EI, 20 eV): m/z (%): 710 (5) [$Bi_2(SiMe_3)_4$], 428 (60) [$Bi(SiMe_3)_3$]⁺, 73 (100) [$SiMe_3$]⁺, 57 (40) [Me_2Al^+]; IR (Nujol): ν = 1259, 1245, 1172, 1100, 842, 822, 670, 622 cm⁻¹.

Eingegangen am 4. November 1998 [Z12614]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 967–968

Stichwörter: Aluminium • Bismut • Hauptgruppenelemente

[1] a) R. L. Wells, A. T. McPhail, M. F. Self, J. A. Laske, *Organometallics* **1993**, *12*, 3333; b) R. L. Wells, R. A. Baldwin, P. S. White, W. T. Pennington, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1996**, *15*, 91; c) L. K. Krannich, C. L. Watkins, S. J. Schauer, C. H. Lake, *Organometallics* **1996**, *15*, 3980; d) R. L. Wells, A. T. McPhail, L. J. Jones, M. L. Self, *Polyhedron* **1993**, *12*, 141; e) J. F. Janik, R. L. Wells, V. G. Young, Jr., A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 532; f) S. M. Stuczynski, R. L. Opila, P. Marsh, J. G.

Brennan, M. L. Steigerwald, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 379; g) A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1208.

- [2] a) R. A. Baldwin, E. E. Foos, R. L. Wells, P. S. White, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1996**, *15*, 5035; b) R. L. Wells, E. E. Foos, P. S. White, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Organometallics* **1997**, *16*, 4771.
- [3] a) A. H. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 221; b) A. R. Barron, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, *Polyhedron* **1988**, *7*, 77; c) A. H. Cowley, R. A. Jones, K. B. Kidd, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, C1; d) S. Schulz, T. Schoop, H. W. Roesky, L. Häming, A. Steiner, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1015.
- [4] a) S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **1998**, *17*, 3398; b) S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **1999**, im Druck.
- [5] a) C. M. Jones, M. D. Burkart, R. E. Bachman, D. L. Serra, S.-J. Hwu, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5136; b) C. M. Jones, M. D. Burkart, K. H. Whitmire, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 451.
- [6] U. Wirsing, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4607.
- [7] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9880.
- [8] Das Fehlen des Me-Signals ist nicht ungewöhnlich für Me-substituierte Al-Verbindungen.
- [9] Mit einem Einkristall wurde kein davon abweichendes Massenspektrum erhalten.
- [10] $[Me_2AlBi(SiMe_3)_2]_3$ ($C_{24}H_{72}Al_3Bi_3Si_6$), farblose Kristalle, Kristallgröße $0.18 \times 0.12 \times 0.05$ mm, $M_r = 1237.2$, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/n$ (Nr. 14), $a = 9.5523(3)$, $b = 20.9233(8)$, $c = 24.4374(6)$ Å, $\beta = 96.257(2)$ °, $V = 4855.1(3)$ Å³, $Z = 4$, $\lambda(Mo_K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 11.06$ mm⁻¹, $\rho_{ber} = 1.69$ g cm⁻³, $T = 123(2)$ K, $F(000) = 2352$. Mit einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer wurden 34105 Reflexe ($2\theta_{max} = 50$ °) gesammelt (davon 8158 unabhängige, $R_{int} = 0.098$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90)^[20] und nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97).^[21] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome nach einem Reitermodell einbezogen. $R_1 = 0.043$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.093$, 331 Parameter, min./max. Restelektronendichte $-3.021/2.308$ e Å⁻³ (Absorptionseffekte). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt (min./max. Transmission 0.2890/0.4466). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-106174“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] R. T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, 2. Aufl., Academic Press, New York, **1976**, S. 67.
- [12] S. Schulz, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 275.
- [13] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 727.
- [14] L. V. Interrante, G. A. Sigel, M. Garbauskas, C. Hejna, G. A. Slack, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 252.
- [15] J. F. Janik, E. N. Duesler, W. F. McNamara, M. Westerhausen, R. T. Paine, *Organometallics* **1989**, *8*, 506.
- [16] J. F. Janik, R. L. Wells, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3561.
- [17] J. A. Laske Cooke, A. P. Purdy, R. L. Wells, P. S. White, *Organometallics* **1996**, *15*, 84.
- [18] T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 835.
- [19] G. Becker, M. Rößler, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 91.
- [20] „SHELXS-90/96, Program for Structure Solution“: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [21] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.