

## Zur Kenntnis von ${}^i\text{Pr}_2\text{InBr}$ , ${}^i\text{Pr}_2\text{InI}$ und ${}^i\text{PrInI}_2$

Gerhard G. Hoffman\*\* und Rainer Faist

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland D-8700 Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 29. Januar 1990)

### Abstract

Convenient synthetic routes to trisisopropylindan, bisisopropylindiumbromide, and -iodide as well as isopropylindiumdiiodide are reported. The reactivity of isopropylindiumdiiodide towards chalcogenols ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{EH}$ ;  $\text{E} = \text{S,Se}$ ) has been investigated. The spectra and some physical and chemical properties of the new compounds are described.

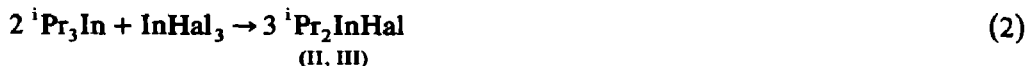
### Zusammenfassung

Über geeignete Synthesewege für Trisisopropylindan, Bis(isopropylindium)bromid und -iodid sowie Isopropylindiumdiiodid wird berichtet. Die Reaktivität von Isopropylindiumdiiodid gegen Chalkogenole ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{EH}$ ;  $\text{E} = \text{S,Se}$ ) wird untersucht. Spektren sowie einige physikalische und chemische Eigenschaften der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

---

Eine Veröffentlichung von Neumüller [1] veranlasst uns, kurz über einige präparative Ergebnisse derzeit laufender Untersuchungen über Synthese und Reaktionen von *i*-Propylindiumhalogeniden zu berichten.

Die Titelverbindungen können bequem über Ligandenaustauschreaktionen von Tris-*i*-propylindan mit Indiumtriiodid (dargestellt nach [2]) bzw. -bromid (dargestellt nach [12]) in siedendem Benzol oder Ether als Reaktionsmedium nach Gl. 1



(Hal = Br, I)

und Gl. 2 in nahezu quantitativer Ausbeute (I:98%, II:96%, III:99%) dargestellt werden.

---

\* Derzeitige Adresse: Institut für Erdölforschung, Walther-Nernst-Str. 7, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

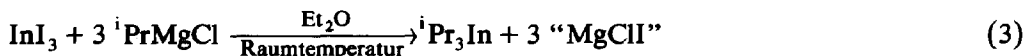
i-Propylindiumdiiodid (I) bildet blassgelbe, in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , etc.) sehr schlecht lösliche Kristalle, die bei der Differential-Thermo-Analyse (DTA) bei  $94^\circ\text{C}$  eine endotherme Veränderung zeigen. Die osmometrische Molmassenbestimmung in Benzol ergibt  $986\text{ g/mol}$  ( $n = 2.4$ ,  $c = 9.43 \times 10^{-3}\text{ M}$ , berechnet  $823.4\text{ g/mol}$ ), was auf dimere Einheiten ( ${}^i\text{PrInI}_2$ )<sub>2</sub> schliessen lässt, die mit trimeren ( ${}^i\text{PrInI}_2$ )<sub>3</sub> in einem dynamischen Gleichgewicht stehen.

Das  ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein  $\text{AB}_6$ -Spinsystem mit einem Multipllett bei  $\delta = 1.63$  ( $J = 8\text{ Hz}$ , Methinwasserstoff) und einem Dublett bei  $\delta = 0.95$  ( $J = 8\text{ Hz}$ , Methylwasserstoffe). Im  ${}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man bei  $\delta = 24.1$  den Methin-Kohlenstoff und bei  $\delta = 21.8$  den Methyl-Kohlenstoff. Eine IR-Schwingung bei  $220\text{ cm}^{-1}$  kann einer Indium-Iod-Valenzschwingung zugeordnet werden.

Bis-i-propylindiumbromid (II) bildet farblose Nadeln, die z.B. in Benzol oder Toluol ausreichend gut löslich sind. Die DTA zeigt bei  $72^\circ\text{C}$  eine endotherme Veränderung. Das  ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein  $\text{AB}_6$ -Spinsystem, die Methinwasserstoffe werden vollständig von den Methylwasserstoffen überlagert ( $\delta = 1.43$ ). Im  ${}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man bei  $\delta = 29.4$  und  $22.5$  zwei Signale die den Methin- bzw. Methyl-Kohlenstoffen zugeordnet werden können. Die Indium-Brom-Valenzschwingungen können bei  $235$  und  $220\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden.

Bis-i-propylindiumiodid (III) bildet farblose Nadeln, die ebenfalls in Benzol oder Toluol ausreichend gut löslich sind und im DTA bei  $136^\circ\text{C}$  eine endotherme Veränderung zeigen. Die osmometrische Molmassenbestimmung in Benzol ergibt  $595\text{ g/mol}$  ( $n = 1.81$ ,  $c = 9.59 \times 10^{-3}\text{ M}$ , berechnet  $656\text{ g/mol}$ ) was auf ein Dimeres ( ${}^i\text{Pr}_2\text{InI}$ )<sub>2</sub> schliessen lässt. Das  ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein  $\text{AB}_6$ -Spinsystem, die Methinwasserstoffe werden vollständig von den Methylwasserstoffen überlagert ( $\delta = 1.43$ ). Im  ${}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum liegen die Methin-Kohlenstoffe bei  $\delta = 28.6$  und die Methyl-Kohlenstoffe bei  $\delta = 22.9$ . Eine IR-Schwingung bei  $236\text{ cm}^{-1}$  kann einer Indium-Iod-Valenzschwingung zugeordnet werden.

Zur Darstellung von Tris-i-propylindan eignet sich nach unseren Erfahrungen am besten die Grignard-Methode, ausgehend von Indiumtriiodid [2] und i-Propylmagnesiumchlorid in Diethylether. Nach Gl. 3 kann  ${}^i\text{Pr}_3\text{In}$  reproduzierbar in immerhin



85%iger Ausbeute erhalten werden, was eine deutliche Steigerung der Ausbeute gegenüber [1] bedeutet und darüberhinaus den Ausbeuten von der nach Dötzer [3] entwickelten Methode entspricht. Die Eigenschaften von Tris-i-propylindan stimmen mit den in [1] und [3] beschriebenen vollständig überein.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktivität der Metall-Kohlenstoff-Bindungen von metallorganischen Verbindungen der III. Hauptgruppe des Periodensystems gegen H-acide Verbindungen der V. und VI. Hauptgruppe konnten wir zeigen [4–6,8], dass in Trisalkylmetallanen (Metall = Ga, In) immer nur ein Alkylrest ausgetauscht wird, z.B. nach Gl. 4.



(E = S, Se; R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $n = 1$ ; E = P, As; R =  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ;  $n = 2$ )

Die auf diese Weise dargestellten Verbindungen lassen sich gezielt in die binären InE-Systeme zersetzen, was einen potentiellen Einsatz dieser Verbindungen bei Chemical-Vapor-Deposition-(CVD-)Reaktionen erwarten lässt. Über die Ergebnisse dieser Arbeiten wird an anderer Stelle [7] ausführlich berichtet werden.

Im Gegensatz dazu und im Unterschied zu den Alkylgalliumhalogeniden [4–6,8] reagiert *i*-Propylindiumdiiodid mit Chalkogenolen in Benzol als Reaktionsmedium bereits bei 40 °C leicht unter Abspaltung des organischen Restes nach Gl. 5.



Das auf diese Weise dargestellte  $\text{I}_2\text{InSC}_2\text{H}_5$  (IV) ist bereits an anderer Stelle [9] beschrieben. Diiodindiummethanselenolat,  $\text{I}_2\text{InSeC}_2\text{H}_5$  (V) fällt als farbloser mikrokristalliner Feststoff in 94%iger Ausbeute an. Die Verbindung ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln extrem schlecht löslich, was die Charakterisierung über NMR-Spektroskopie erschwert. Im  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man bei  $\delta = 3.40$  ein Quartett ( $J$  10.5 Hz,  $\text{SeCH}_2\text{CH}_3$ ) und bei  $\delta = 1.17$  ein Triplett ( $J$  10.5 Hz,  $\text{SeCH}_2\text{CH}_3$ ). Im IR-Spektrum kann eine Indium–Selen-Valenzschwingung bei  $290\text{ cm}^{-1}$  und eine Indium–Iod-Valenzschwingung bei  $210\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden.

## Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian T60 und Jeol FX 90 Q ( $\text{C}_6\text{D}_6$ );  ${}^{13}\text{C}$ -Spektren: Jeol FX 90 Q ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ); IR-Spektren: Nujol-Verreibung oder Film zwischen CsI-Platten, Perkin Elmer 283; Molmassen: Knauer Dampfdruck-Osmometer (Benzol); Differential Thermo-Analysen: Du Pont 990 Thermal Analyser; C,H-Analysen: Gerät Carlo Erba 1106, Iod nach Schöniger [10], Indium komplexometrisch [11]. Die Daten der Verbindungen I bis V sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

### *Tris-*i*-propylindan*

Blassgelbes, pyrophores Öl. 15.86 g (32.0 mmol)  $\text{InI}_3$  werden in 100 ml Ether vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur langsam mit  ${}^1\text{PrMgCl}$  (aus 6.08 g (250 mmol) Mg und 19.24 g (245 mmol)  ${}^1\text{PrCl}$ ), gelöst in 120 ml Ether, versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h unter Rückfluss gekocht und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird der Ether bei Normaldruck abdestilliert; aus dem grauen Rückstand wird bei 51 °C und  $10^{-3}$  Torr farbloses *Tris-*i*-propylindium-Etherat* herausdestilliert. Durch nochmalige Destillation erhält man etherfreies *Tris-*i*-propylindan* (41 °C/ $10^{-1}$  Torr). Ausbeute 6.65 g (85%). Analyse: Gef.: In, 46.8.  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{In}$  (244.09) ber.: In, 47.1%.

### *i*-Propylindiumdiiodid (I)

Blassgelbe Kristalle. Zu einer Lösung von 3.52 g (7.17 mmol)  $\text{InI}_3$  in 25 ml Ether werden bei Raumtemperatur 0.880 g (3.60 mmol)  ${}^1\text{Pr}_3\text{In}$  in 25 ml Ether getropft. Die resultierende Lösung wird 5 h unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, es verbleibt kristallines I, das mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen wird. Ausbeute: 4.38 g (98%).

Tabelle 1  
Daten zu den Verbindungen I bis V

Verb.	Analyse (Gef. (ber.) (%))				$\delta$ ( $^1\text{H-NMR}$ )		$\delta$ ( $^{13}\text{C}$ )		IR $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	DTA ( $^{\circ}\text{C}$ )
	C	H	In	Hal	S	$\text{CC}_2$	$\text{CC}_2$			
$^1\text{Pr}_3\text{In}$			46.8 (47.1)	-	-	1.00(CH)	1.43( $\text{CH}_3$ )	26.1	23.5	
I	8.95 (8.75)	1.69 (1.75)	27.1 (27.89)	-	-	1.63(CH)	0.95( $\text{CH}_3$ )	24.1	21.8	474: $\nu$ (InC) 384, 220
II	25.76 (25.66)	5.09 (5.02)	41.1 (40.88)	27.9 (28.45)	-	1.43(CH)	1.43( $\text{CH}_3$ )	29.4	22.5	499, 460: $\nu$ (InC) 388, 260, 235, 220
III	21.75 (21.98)	4.26 (4.30)	35.3 (35.02)	38.6 (38.7)	-	1.43(CH)	1.43( $\text{CH}_3$ )	28.6	22.9	499, 458: $\nu$ (InC) 388, 260, 236
IV <sup>a</sup>	5.75 (5.59)	1.16 (1.17)	27.0 (26.72)	57.9 (59.06)	7.99 (7.46)	3.37( $\text{CH}_2$ )	1.17( $\text{CH}_3$ )			370, 263, 212
V <sup>a</sup>	5.37 (5.04)	0.99 (1.06)	24.7 (24.09)		-	3.40( $\text{CH}_2$ )	1.17( $\text{CH}_3$ )			290, 210

<sup>a</sup> $^1\text{H-NMR}$ -Spektren am Varian T60, benzol als Standard und Lösungsmittel.

*Bis-i-propylindiumbromid (II)*

Farblose Nadeln. Zu einer Suspension von 1.25 g (3.52 mmol)  $\text{InBr}_3$  [12] in 20 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 1.72 g (7.05 mmol)  $^i\text{Pr}_3\text{In}$  getropft. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch 5 h unter Rückfluss gekocht, dabei entsteht eine Lösung. Beim Abkühlen fällt ein farbloser Feststoff aus, der durch Zugabe von 40 ml Benzol in Lösung gebracht wird. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum eingengt. Es fallen farblose Nadeln aus, die abfiltriert, mit n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 2.85 g (96%).

*Bis-i-propylindiumiodid (III)*

Farblose Nadeln. Ansatz: 2.63 g (5.31 mmol)  $\text{InI}_3$  in 20 ml Benzol, 2,59 g (10.62 mmol)  $^i\text{Pr}_3\text{In}$  in 20 ml Benzol. Durchführung und Aufarbeitung wie bei II. Ausbeute: 5.17 g (99%).

*Diodindiumethanthiolat (IV)*

Farbloser Feststoff: 1,34 g (3.25 mmol)  $^i\text{PrInI}_2$  werden in 20 ml Benzol suspendiert. Dazu wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.270 g (4.30 mmol)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  in 10 ml Benzol getropft. Anschliessend wird die Reaktionsmischung 18 h bei 40° C gerührt, abfiltriert, mit n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,22 g (88%).

*Diodindiumethanselenolat (V)*

Farblose Kristalle. Ansatz: 1.31 g (3.18 mmol) in 20 ml Benzol, 0.460 g (4.20 mmol)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeH}$  in 10 ml Benzol, Durchführung und Aufarbeitung wie bei IV. Ausbeute: 1.42 g (94%).

**Dank**

Herrn Prof.Dr.Dr.h.c. M. Schmidt danken wir ganz besonders für die Ermöglichung unserer Arbeiten. Dem Fond der Chemischen Industrie danken wir für die grosszügige finanzielle Unterstützung.

**Literatur**

- 1 B. Neumüller, Chem. Ber., 122 (1989) 2283.
- 2 F. Kutek, Coll. Czech. Chem. Comm., 31 (1966) 1875 (Chem. Abstr., 65 (1966) 10098a).
- 3 E. Todt und R. Dötzer, Z. Anorg. Allg. Chem., 321 (1963) 120.
- 4 G.G. Hoffmann, Habilitationsschrift (Würzburg, 1985).
- 5 R. Fischer, Diplomarbeit (Würzburg, 1988).
- 6 G.G. Hoffmann und R. Fischer, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 7 S. Fiechter, A. Hartmann, E. Anklam, G.G. Hoffmann, R. Fischer und R. Faist, Inorg. Chem., in Vorbereitung.
- 8 G.G. Hoffmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 514 (1984) 196.
- 9 G.G. Hoffmann, J. Organomet. Chem., 338 (1988) 305.
- 10 W. Schöniger, Mikrochim. Acta, (1956) 869.
- 11 Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex, E. Merck, Darmstadt.
- 12 H. Schmidbauer, in G. Brauer, Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Band 2, 3. Aufl. S. 868, Enke Verlag, Stuttgart, 1978.