

Synthese und Eigenschaften von Trimethylstannylmethyl-Indium(III)-Verbindungen

Preparation and Properties of Trimethylstannylmethyl Indium(III) Compounds

Herbert Schumann* und Reza Mohtachemi

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **39b**, 798–800 (1984); eingegangen am 14. Februar 1984

Trimethylstannylmethyl Indium Compounds, Organotin Compounds,
Organoindium Compounds

Trimethyltin methylolithium reacts with InCl_3 , CH_3InCl_2 and R_2InCl ($\text{R} = \text{CH}_3$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$) with formation of the new compounds $\text{In}(\text{CH}_2\text{SnMe}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{In}(\text{CH}_2\text{SnMe}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{InCH}_2\text{SnMe}_3$ and $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{InCH}_2\text{SnMe}_3$. The compounds are characterized by elemental analyses, ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn NMR and IR spectra.

Einleitung

Bei der Herstellung von Flüssigkristall-Displays benötigt man zur Ansteuerung der einzelnen Segmente der Anzeige dünne, transparente, elektrisch leitende Schichten auf Glas. Als geeignete Materialien für solche Schichten mit einem geringen elektrischen Widerstand erwiesen sich bisher mit SnO_2 dotiertes Indiumoxid oder mit Sb_2O_3 dotiertes Zinn-dioxid [1]. Zur Herstellung Sb_2O_3 dotierter SnO_2 -Schichten nach dem CVD-Verfahren wird SnCl_4 , gemischt mit der entsprechenden Menge SbCl_5 , im Inertgasstrom auf heiße Glasplatten aufgebracht. Durch anschließende Reaktion beider Metallchloride mit Sauerstoff werden die entsprechenden Oxide gebildet. Als nachteilig erwies sich dabei aber unter anderem, daß die zum Tempern notwendigen hohen Temperaturen zu einer Deformation der planparallelen Glasplatten führen.

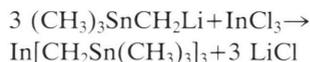
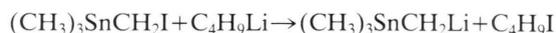
Neuere Untersuchungen mit Tetramethylzinn [2] oder Dibutylzinn-diazetat [3] zeigten, daß es möglich ist, durch Pyrolyse von zinnorganischen Verbindungen leitende Schichten im CVD-Verfahren herzustellen. Auch durch Pyrolyse von Indiumacetylacetonat [4] oder SnCl_2 - InCl_3 -Gemischen [5] wurden nach der CVD-Technik leitfähige Schichten gewonnen.

Beim Einsatz von Mischungen aus Organozinn- und Organoindium-Verbindungen trat jedoch während des CVD-Prozesses Entmischung des vorgeählten Verhältnisses der zinn- und indiumhaltigen Komponenten ein, so daß keine Schichten mit reproduzierbarem In_2O_3 - SnO_2 -Verhältnis herzustellen

waren. Um dem zu begegnen, sollten metallorganische Verbindungen eingesetzt werden, die sowohl Indium als auch Zinn in einem Molekül enthalten. Solche Verbindungen sind bis heute noch nicht beschrieben worden. Das zur Synthese von $\text{In}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ [6, 7] herangezogene Verfahren der Umsetzung von InCl_3 mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ konnte nicht auf die Synthese eines entsprechenden Trimethylzinn-Derivates übertragen werden, da die trimethylstannylsubstituierte Grignard-Verbindung nicht dargestellt werden konnte. Durch Einsatz von Trimethylstannylmethyl-lithium gelang uns nun die erstmalige Synthese stabiler metallorganischer Verbindungen, die Zinn und Indium in einem Molekül enthalten.

Darstellung und Eigenschaften

n-Buthyllithium reagiert mit Trimethylstannylmethyljodid [8] bei -60°C in Hexan-Diethylether unter Bildung von Trimethylstannylmethyl-lithium [9]. Versetzt man diese Lösung bei -5°C tropfenweise mit einer etherischen Lösung von Indiumtrichlorid, so bildet sich Tris(trimethylstannylmethyl)indium (**1**), das nach fraktionierter Destillation in 65% Ausbeute als farblose Flüssigkeit erhalten wird:

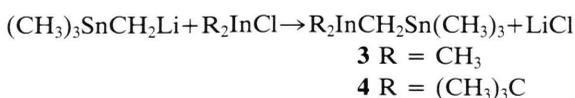
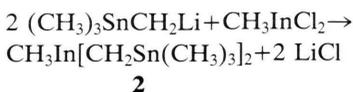


1

In gleicher Weise reagiert Trimethylstannylmethyl-lithium mit Methylindiumdichlorid, Dimethylindiumchlorid und Di-*tert*-butylindiumchlorid unter Bildung von Methyl-bis(trimethylstannylmethyl)in-

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. H. Schumann.
0340-5087/84/0600-0798/\$ 01.00/0

dium (**2**), Dimethyltrimethylstannylmethylindium (**3**) und Di-*tert*-butyl-trimethylstannylmethylindium (**4**):



Alle vier neuen Organozinn-Indiumverbindungen sind farblose, fischartig riechende Flüssigkeiten, die sich unter Schutzgasatmosphäre längere Zeit unzerstört halten. An Luft werden sie augenblicklich oxidiert, wobei In₂O₃ und Hexamethyldistannoxan nachgewiesen werden können.

Spektroskopische Untersuchungen

Die Infrarot-Spektren der neuen Verbindungen zeigen die charakteristischen Banden für die inneren Schwingungen der Trimethylstannylmethyl-, Methyl- bzw. *tert*-Butyl-Reste, die sich nur unwesentlich von der Lage der Banden in den als Ausgangsmaterial verwendeten Verbindungen Trimethylstannylmethyljodid, Dimethylindiumchlorid, Di-*tert*-butylindiumchlorid und Methylindiumdichlorid unterscheiden [10, 11]. Die mittelstarken Banden bei 464 und 560 (**1**), 464 und 561 (**2**), 465, 488 und 561 (**3**) bzw. bei 465 und 561 cm⁻¹ (**4**) sind den Indium-Kohlenstoff-Valenzschwingungen zuzuordnen.

Die in Benzol-d₆ aufgenommenen ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektren (Tab. I) belegen die vorgeschlagene Struktur für die Verbindungen **1** bis **4**.

(CH₃)₃SnCH₂I zeigt im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum ein Signal bei 16,4 ppm bezogen auf Sn(CH₃)₄. In der metallierten Verbindung (CH₃)₃SnCH₂Li ist dieses Signal, gemessen ebenfalls in Benzol-d₆ nach tieferem Feld zu 22,92 ppm verschoben. Im gleichen Bereich um 23 ppm liegen auch die Signale der in Benzol-d₆ gelösten, Indium-substituierten Tetramethylzinn-Derivate **1**, **2** und **4**. Lediglich für die Dimethylindium-substituierte Verbindung **3** findet man eine noch stärkere Verschiebung nach 48,39 ppm (Tab. I).

Experimentelles

Alle Versuche wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Argonatmosphäre durchgeführt.

Tris(trimethylstannylmethyl)indium (**1**)

In einem Schlenk Kolben werden 9,14 g (30 mmol) frisch destilliertes Trimethylstannylmethyljodid in 180 ml absolutem Diethylether gelöst und auf -60 °C abgekühlt. Hierzu tropft man unter Rühren und gleichzeitigem Überleiten von Argon eine Lösung von 30 mmol *n*-Butyllithium in 20 ml Hexan. Nach eineinhalbstündigem Rühren läßt man die Temperatur auf -5 °C ansteigen und gibt 2,21 g (10 mmol) InCl₃, gelöst in 50 ml absolutem Diethyl-

Tab. I. ¹H-NMR-^a, ¹³C-NMR-^b und ¹¹⁹Sn-NMR-^cDaten von Trimethylstannylmethyl-Indium(III)-Verbindungen.

Verbindung	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	¹¹⁹ Sn-NMR
(CH ₃) ₃ SnCH ₂ I	δCH ₃ Sn: 0,19, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 53,0/55,4 δCH ₂ Sn: 1,85, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 19,6/20,5	δCH ₃ Sn: - 8,50, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 340,5/356,6 δCH ₂ Sn: -25,76, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 227,2/289,7	δ: 16,4
(CH ₃) ₃ SnCH ₂ Li · (Et ₂ O) _n	δCH ₃ Sn: 0,20, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 50,7/53,0 δCH ₂ Sn: -0,21, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 57,2/60,3		
[(CH ₃) ₃ SnCH ₂] ₃ In	1 δCH ₃ Sn: 0,12, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 50,5/52,8 δCH ₂ Sn: -0,25, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 57,9/60,9	δCH ₃ Sn: - 7,74, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 314,6/329,2 δCH ₂ Sn: -14,76, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 258,9/270,9	δ: 24,4
[(CH ₃) ₃ SnCH ₂] ₂ InCH ₃	2 δCH ₃ Sn: 0,14, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 50,7/52,5 δCH ₂ Sn: -0,24, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 57,7/60,3 δCH ₃ In: 0,11	δCH ₃ Sn: - 7,87, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 314,5/329,1 δCH ₂ Sn: -14,89, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 258,8/270,5 δCH ₃ In: - 9,44	δ: 23,2
(CH ₃) ₃ SnCH ₂ In(CH ₃) ₂	3 δCH ₃ Sn: 0,19, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 50,6/53,0 δCH ₂ Sn: -0,21, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 57,4/60,1 δCH ₃ In: -0,05	δCH ₃ Sn: - 7,81, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 314,5/328,9 δCH ₂ Sn: -14,86, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 258,8/270,8 δCH ₃ In: -10,30	δ: 48,4
(CH ₃) ₃ SnCH ₂ In(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂	4 δCH ₃ Sn: 0,18, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 50,7/53,1 δCH ₂ Sn: -0,21, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 57,3/60,0 δCH ₃ C: 0,14	δCH ₃ Sn: - 7,85, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 314,4/329,0 δCH ₂ Sn: -14,88, <i>J</i> (^{117/119} Sn): 258,7/272,0 δCH ₃ C: - 10,34 ^d	δ: 23,3

^a Bruker WP 80 (80 MHz) in C₆D₆ gegen TMS, δ in ppm, *J* in Hz; ^b Bruker WP 80 (20,115 MHz) in C₆D₆ gegen TMS; ^c Bruker SXP 100-15 (33,55896 MHz) in C₆D₆ gegen Sn(CH₃)₄. In allen Fällen gilt negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung; ^d das Signal für δCH₃C war nicht aufzufinden.

ether tropfenweise zu. Nach weiteren 3 h Rühren bei Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel vollständig ab (30 Torr) und nimmt den Rückstand mit 150 ml Pentan auf. Die Lösung wird anschließend von unlöslichem Rückstand abfiltriert, bei 40 Torr auf 50 ml eingengt und dann bei 14 Torr fraktioniert destilliert. Ausbeute: 4,2 g (65% d.Th.) **1** als farblose Flüssigkeit. Sdp.: 80 °C/14 Torr.

$C_{12}H_{33}InSn_3$ (648,3)

Ber. C 22,23 H 5,13 In 17,70 Sn 54,93,
Gef. C 21,96 H 5,23 In 17,32 Sn 54,70.

Methyl-bis(trimethylstannylmethyl)indium (**2**)

Unter gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von **1** werden 18,3 g (60 mmol) Trimethylstannylmethylidiodid mit 60 mmol *n*-Butyllithium in insgesamt 350 ml Diethylether und 40 ml Hexan umgesetzt. Unter starkem Rühren wird die so erhaltene Lösung bei Raumtemperatur langsam zu einer Suspension von 30 mmol Methylindiumdichlorid getropft, welche ihrerseits aus 6,63 g (30 mmol) $InCl_3$ und 30 mmol Methylithium in 150 ml eines 1:2-Gemisches aus Tetrahydrofuran und Diethylether dargestellt wurde. Diese Reaktionsmischung rührt man noch 3 h bei Zimmertemperatur, zieht dann die Lösungsmittel bei 40 Torr vollständig ab und fraktioniert den verbleibenden Rückstand bei 18 Torr. Ausbeute: 8,7 g (60% d.Th., bezogen auf eingesetztes $InCl_3$) **2** als farblose Flüssigkeit. Sdp.: 84 °C/18 Torr.

$C_9H_{25}InSn_2$ (485,5)

Ber. C 22,27 H 5,19 In 23,64 Sn 48,90,
Gef. C 22,01 H 5,13 In 24,13 Sn 48,90.

Dimethyl-trimethylstannylmethylindium (**3**)

Entsprechend der Synthese von **2** werden 9,14 g (30 mmol) Trimethylstannylmethylidiodid mit

30 mmol *n*-Butyllithium und 30 mmol Dimethylindiumchlorid, erhalten aus 30 mmol $InCl_3$ und 60 mmol Methylithium, umgesetzt. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird bei 14 Torr fraktioniert destilliert. Ausbeute: 5,8 g (60% d.Th., bezogen auf eingesetztes $InCl_3$) **3** als farblose Flüssigkeit. Sdp.: 66 °C/14 Torr.

$C_6H_{17}InSn$ (322,7)

Ber. C 22,33 H 5,31 In 35,57 Sn 36,79,
Gef. C 23,50 H 5,62 In 35,27 Sn 36,23.

Di-tert-butyl-trimethylstannylmethylindium (**4**)

Entsprechend der Synthese von **2** werden 9,14 g (30 mmol) Trimethylstannylmethylidiodid mit 30 mmol *n*-Butyllithium und 30 mmol Di-tert-Butylindiumchlorid, erhalten aus 30 mmol $InCl_3$ und 60 mmol *tert*-Butyllithium, umgesetzt. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird bei 11 Torr fraktioniert destilliert. Ausbeute: 6,7 g (55% d.Th., bezogen auf eingesetztes $InCl_3$) **4** als farblose Flüssigkeit. Sdp.: 75 °C/11 Torr.

$C_{12}H_{29}InSn$ (406,8)

Ber. C 35,43 H 7,18 In 28,21 Sn 29,18,
Gef. C 34,90 H 7,02 In 28,43 Sn 28,63.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin (ERP Sondervermögen, Projekt 2471) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Die Arbeit wurde außerdem durch Sondermittel der TU Berlin im Rahmen des Forschungsschwerpunktes „Flüssigkristalline Mesophasen und ihre elektrooptischen Anwendungen“ gefördert.

-
- [1] Y. Nishimura, Y. Yamamoto, T. Ingaki und H. Sasaki, *Fujitsu Sci. Tech. J.* **1966**, 135.
 [2] B. J. Baliga und S. K. Ghandi, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 941 (1976).
 [3] J. Kane, H. P. Schweizer und W. Kern, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 1144 (1975).
 [4] V. F. Korzon und V. V. Chernyaev, *Phys. Stat. Sol.* **20**, 695 (1973).
 [5] E. Kawamata und K. Oshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, 205 (1979).
 [6] L. H. Sommer und C. F. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 481 (1946).
 [7] O. T. Beachley und R. N. Rusinko, *Inorg. Chem.* **18**, 1966 (1979).
 [8] D. Seyferth und S. B. Andrews, *J. Organomet. Chem.* **18**, P 21 (1969).
 [9] T. Kauffmann und R. Kriegesmann, *Chem. Ber.* **115**, 1810 (1982).
 [10] B. Armer und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **100**, 1521 (1967).
 [11] H. D. Hausen, K. Mertz, E. Veigel und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410**, 156 (1974).