

Synthese und Eigenschaften einiger neuer Organoindium-Methylenstannyl-Verbindungen

Preparation and Properties of Some New Organoindium Methylenestannyl Compounds

Herbert Schumann*, Reza Mohtachemi und Michael Schwichtenberg

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

Z. Naturforsch. **43b**, 1510–1513 (1988); eingegangen am 14. Juli 1988.

Organoindiummethylenestannyl Compounds, Organotin Compounds, Organoindium Compounds

$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{Li})_2$ reacts with Me_2InCl or $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{InCl}$ with formation of the new compounds $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{InMe}_2)_2$ or $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{In}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2)_2$. The compounds are characterized by elemental analyses, ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn NMR and IR spectra.

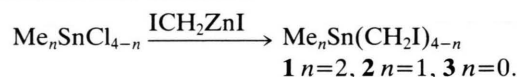
Einleitung

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Herstellung leitfähiger Schichten für Flüssigkristall-Displays konnten wir kürzlich über die erstmalige Synthese metallorganischer Verbindungen berichten, die sowohl Zinn als auch Indium in einem Molekül enthalten, wie z. B. $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{InMe}_2$ [1]. Taucht man gereinigte Glasplatten in eine Lösung dieser Verbindung in Acetylaceton und pyrolysiert den nach Trocknung erhaltenen Belag im Argon-Sauerstoffstrom, so erhält man eine transparente leitfähige Schicht aus $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ im exakten Atomverhältnis $\text{In}:\text{Sn} = 1:1$ [2]. Ab einem Gehalt von 2% SnO_2 stellt man in entsprechend dotierten In_2O_3 -Schichten Leitfähigkeit fest. Diese erreicht ihr Maximum bei einem Anteil von etwa 20% SnO_2 [3, 4]. Die höchste Leitfähigkeit sollten demnach Schichten aufweisen, die durch Pyrolyse von Organometallverbindungen erzeugt werden, die Indium und Zinn im Atomverhältnis 4:1 enthalten. Um diesem Ziel näher zu kommen, synthetisierten wir Verbindungen vom Typ $\text{R}_{4-n}\text{Sn}(\text{CH}_2\text{InR}'_2)_n$ mit $n > 1$.

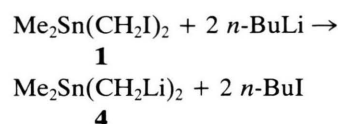
Darstellung und Eigenschaften

Bis(iodmethyl)dimethylzinn (**1**), Tris(iodmethyl)methylzinn (**2**) und Tetrakis(iodmethyl)zinn (**3**) werden durch Umsetzung von frisch hergestelltem Di-

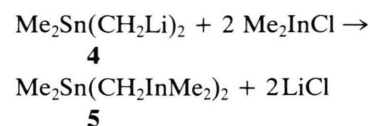
methylzinnchlorid, Methylzintrichlorid und Zinntetrachlorid mit dem Simmons-Smith-Reagenz ICH_2ZnI [5] bei -30°C in Tetrahydrofuran-Toluol erhalten. Dabei sind die Ausbeuten an **1** und **2** höher als bei deren Darstellung nach der von Seyferth *et al.* [6] beschriebenen Methode.



1 reagiert in Diethylether bei -60°C mit *n*-Butyllithium unter Bildung von Bis(lithiomethyl)dimethylzinn (**4**) [7]. Da die entsprechenden Lithiumsalze von **2** und **3** nicht in gleicher Weise erhalten werden können, beschränken sich die im folgenden beschriebenen Untersuchungen bisher auf die Reaktionen von **1** bzw. **4**.



Setzt man **4** mit Dimethylindiumchlorid in etherischer Lösung um, so bildet sich Bis(dimethylindiummethyl)dimethylzinn (**5**), das nach fraktionierter Destillation in 75% Ausbeute als farblose, auch unter Argon nur kurze Zeit stabile Flüssigkeit erhalten wird.

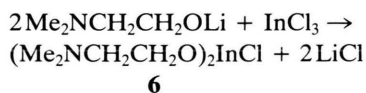


Die Stabilität von **5** läßt sich durch Zugabe von Ether als Koordinationsreagenz für das dreiwertige

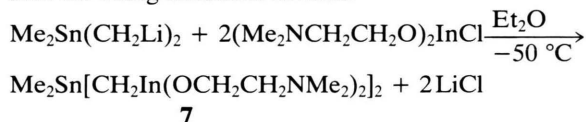
* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. H. Schumann.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/88/1100-1510/\$ 01.00/0

Indium erhöhen. Als Etheraddukt ist **5** unter Argon stabil.

Durch Ersatz der beiden Methylgruppen am Indium durch chelatisierende Reste sollte jedoch eine noch weitergehende Stabilisierung zu erreichen sein. Zu diesem Zwecke synthetisierten wir Bis(2-dimethylaminoethoxy)indiumchlorid (**6**). Es ist in 74% Ausbeute durch Umsetzung von Lithium-2-dimethylaminoethylat mit Indiumtrichlorid in Tetrahydrofuran als weiße kristalline Substanz zu erhalten.



Durch Zugabe einer etherischen Lösung von **4** zu einer auf -50°C gekühlten Suspension von **6** im gleichen Lösungsmittel, erhielten wir in 37% Ausbeute Di[bis(2-dimethylaminoethoxy)indiummethyl]dimethylzinn (**7**) als fischartig riechende Flüssigkeit, die sich als völlig luftstabil erweist.



Spektroskopische Untersuchungen

Die Infrarot-Spektren der neuen Verbindungen **5** und **7** zeigen die charakteristischen Banden für die

inneren Schwingungen der Dimethylstannyldimethyl- bzw. 2-Dimethylaminoethoxy-Gruppen. Sie unterscheiden sich nur unwesentlich von der Lage der Banden in den Ausgangsverbindungen **1** bzw. **6** [8, 9]. Die mittelstarken Banden bei 438 und 595 (**5**) bzw. bei 472 cm^{-1} (**7**) sind Indium-Kohlenstoff-Valenzschwingungen zuzuordnen.

Experimentelles

Alle Versuche wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Argonatmosphäre durchgeführt (Elementaranalyse: Elemental Analyzer 240C Perkin Elmer; Atomic Absorption Spectrometer 2380 Perkin Elmer).

Bis(iodmethyl)dimethylzinn (**1**)

In einem Schlenk Kolben werden 10 g (153 mmol) verkupfertes Zink, dargestellt nach der Methode von Le Goff [10], mit 41 g (153 mmol) Methyliodid in 180 ml absolutem THF bei 40°C versetzt. Nach vollständiger Reaktion des Zinks wird die Lösung von feinverteiltem Kupfer abgefrittet und auf -30°C abgekühlt. Hierzu tropft man unter Rühren, innerhalb von 2 h , $9,3\text{ g}$ ($42,5\text{ mmol}$) Dimethylzinnchlorid, gelöst in 40 ml eines 1:1-Gemisches aus THF/Toluol zu. Nach 12 h Rühren bei 50°C und anschließendem Abkühlen auf Zimmertemperatur zieht man die Lösungsmittel vollständig ab, und nimmt den Rück-

Tab. I. $^1\text{H-NMR}$ -^a, $^{13}\text{C-NMR}$ -^b und $^{119}\text{Sn-NMR}$ -^cDaten der Verbindungen **1** bis **7** (δ in ppm, J in Hz).

Verbindung	$^1\text{H-NMR}$		$^{13}\text{C-NMR}$		$^{119}\text{Sn-NMR}$ δ
	δ	$J^{117/119}\text{Sn}$	δ	$J^{117/119}\text{Sn}$	
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})_2$ 1	CH_3Sn : $-0,28$ CH_2Sn : $1,90$	$54,7/57,3$ $19,7/20,3$	$-7,73$ $-24,68$	$364,4/380,6$ $302,4/317,2$	$14,4$
$\text{CH}_3\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})_3$ 2	CH_3Sn : $0,41$ CH_2Sn : $2,01$	$56,7/59,2$ $-/19,8$	$-8,27$ $-25,74$	$391,1/411,4$ $338,3/354,0$	$-6,4$
$\text{Sn}(\text{CH}_2\text{I})_4$ 3	CH_2Sn : $1,93$	$-/20,2$	$-28,14$	$378,6/398,5$	$-50,2$
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{Li})_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 4	CH_3Sn : $0,16$ CH_2Sn : $-1,51$	$50,3/52,2$			$1,2$
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{In}(\text{CH}_3)_2]_2$ 5	CH_3Sn : $0,15$ CH_2Sn : $1,34$ CH_3In : $-0,12$	$55,4/59,5$ $38,4/40,9$			$-0,7$
$[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{InCl}$ 6	CH_3N : $2,58$ CH_2N : $1,22$ CH_2O : $3,67$				
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}\{\text{CH}_2\text{In}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\}$ 7	CH_3Sn : $0,27$ CH_2Sn : $-0,21$ CH_3N : $1,01$	$51,4/54,3$ $54,2/57,0$			

^a Bruker WP80 (80 MHz) in C_6D_6 gegen TMS; ^b Bruker WP80 (20,115 MHz) in C_6D_6 gegen TMS; ^c Bruker SXP 100–15 (33,55896 MHz) in C_6D_6 gegen $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$. In allen Fällen gilt negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung.

stand in 300 ml Toluol auf. Nach dreimaligem Ausschütteln des Zinkhalogenids mit je 100 ml 5-proz. Salzsäure wird die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet, anschließend abfiltriert, bei 30 Torr auf 50 ml eingengt und dann bei 0,1 Torr fraktioniert destilliert. Ausbeute 17,2 g (94% d. Th.) **1** als farblose Flüssigkeit; Sdp. 82,5 °C/0,1 Torr.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{I}_2\text{Sn}$ (430,3)

Ber. C 11,16 H 2,34 Sn 27,56,

Gef. C 11,08 H 2,28 Sn 27,47.

Tris(iodmethyl)methylzinn (2)

Unter den gleichen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen wie für die Synthese von **1** beschrieben, werden 41 g (153 mmol) Methyleniodid, 10 g (153 mmol) verkupfertes Zink und 6,8 g (28 mmol) frisch destilliertes Methylzintrichlorid zur Umsetzung gebracht. Ausbeute 11,3 g (72% d. Th.) **2** als farblose Flüssigkeit; Sdp.: 138–141 °C/0,1 Torr.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{I}_3\text{Sn}$ (556,5)

Ber. C 8,63 H 1,63 Sn 21,32,

Gef. C 8,51 H 1,60 Sn 21,02.

Tetrakis(iodmethyl)zinn (3)

Entsprechend der Synthese von **1** werden 41 g (153 mmol) Methyleniodid, 10 g (153 mmol) verkupfertes Zink und 5,4 g (21 mmol) frisch destilliertes Zinntetrachlorid zur Reaktion gebracht. Nach dem Trocknen der organischen Phase wird das Toluol vollständig abgezogen und das verbleibende weiße Pulver aus Diethylether/Toluol umkristallisiert. Ausbeute 10 g (71% d. Th.) **3** als farblose Kristalle; Schmp. 76 °C.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{I}_4\text{Sn}$ (682,4)

Ber. C 7,04 H 1,18 Sn 17,39,

Gef. C 6,96 H 1,20 Sn 17,30.

Bis(dimethylindiummethyl)dimethylzinn (5)

In einem Schlenkkolben werden 5,3 g (12 mmol) **1** in 80 ml absolutem Diethylether gelöst und auf –60 °C abgekühlt. Hierzu tropft man unter Rühren innerhalb von 15 min eine Lösung aus 1,6 g (24 mmol) *n*-Butyllithium in 20 ml Hexan. Nach weiteren 15 min Rühren läßt man die Temperatur auf –25 °C ansteigen und zieht das entstandene *n*-Butyliodid vollständig im Vakuum ab. Das zurückbleibende farblose **4** wird in 40 ml absolutem Diethylether aufgenommen und diese Lösung bei R. T. langsam zu einer Suspension von Dimethylindiumchlorid in Ether getropft. Nach 4 h Rühren der Reaktionsmischung zieht man das Lösungsmittel am Vakuum bei

50 Torr vollständig ab und nimmt den Rückstand in 100 ml Pentan auf. Das entstandene Lithiumchlorid wird abgetrennt, das Lösungsmittel bei 50 Torr vollständig abgezogen und der verbleibende Rückstand bei 25 Torr fraktioniert destilliert. Ausbeute 4,2 g (74% d. Th., bezogen auf **1**) **5** als farblose, fischartig riechende und extrem luftempfindliche Flüssigkeit; Sdp.: 55 °C/25 Torr.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{In}_2\text{Sn}$ (466,6)

Ber. C 20,59 H 4,75 In 49,22 Sn 25,44,

Gef. C 19,95 H 4,79 In 48,37 Sn 25,18.

Bis(dimethylaminoethoxy)indiumchlorid (6)

In einem Schlenkkolben werden unter Rühren 4,46 g (50 mmol) Dimethylaminoethanol mit 3,3 g (51 mmol) *n*-Butyllithium in 70 ml Hexan bei –50 °C umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels nimmt man das Lithiumdimethylaminoethylat in 80 ml THF auf, tropft eine Lösung von 5,4 g (25 mmol) Indiumtrichlorid in 100 ml THF bei R. T. zu und rührt anschließend die Reaktionsmischung 12 h bei 65 °C. Das gebildete LiCl wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Durch Zugabe von Hexan zum verbleibenden Rückstand fällt ein farbloser Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren wiederum mit Hexan gewaschen wird. Ausbeute: 5,9 g (74% d. Th., bezogen auf eingesetztes Indiumtrichlorid) **6** als farbloses Pulver; Schmp.: 250 °C (unter Zersetzung).

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{ClIn}_2\text{O}_2$ (326,5)

Ber. C 29,40 H 6,17 N 8,57 In 35,16,

Gef. C 28,89 H 6,01 N 8,24 In 34,93.

Di[bis(dimethylaminoethoxy)indiummethyl]-dimethylzinn (7)

Entsprechend der Synthese von **5** werden 3 g (20 mmol) frisch hergestelltes **1** mit 14 mmol *n*-Butyllithium und 14 mmol **6** umgesetzt. Das nach analoger Aufarbeitung verbleibende Rohprodukt wird bei 0,1 Torr fraktioniert destilliert. Ausbeute 1,9 g (37% d. Th., bezogen auf **1**) **7** als hellgelbe, fischartig riechende und luftstabile Flüssigkeit; Sdp.: 112–114 °C/0,1 Torr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_4\text{In}_2\text{Sn}$ (758,9)

Ber. C 31,65 H 6,64 N 7,38 In 30,26 Sn 15,64,

Gef. C 31,07 H 6,47 N 7,12 In 29,01 Sn 14,77.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung der Arbeit, die außerdem durch Sondermittel der TU Berlin im Rahmen des Forschungsschwerpunktes „Flüssigkristalline Mesophasen und ihre elektrooptischen Anwendungen“ gefördert wurde.

- [1] H. Schumann und R. Mohtachemi, *Z. Naturforsch.* **39b**, 798 (1984).
- [2] H. Schumann, R. Mohtachemi und M. Schwichtenberg, Abschlußbericht UF 1 „Flüssigkristalline Mesophasen und ihre elektrooptischen Anwendungen“, Teilprojekt D, TU Berlin (1986).
- [3] J. L. Vossen, *RCA Review* **32**, 289 (1971).
- [4] E. Ritter, Transparent Conductive Coatings, in E. Camatini (ed.): *Progress in Electro-Optics*, Nato Advanced Study Institute 181 (1973).
- [5] H. E. Simmons und R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5323 (1958).
- [6] D. Seyferth und S. B. Andrews, *J. Organomet. Chem.* **30**, 151 (1971).
- [7] T. Kaufmann und R. Kriegesmann, *Chem. Ber.* **115**, 1810 (1982).
- [8] B. Armer und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **100**, 1521 (1967).
- [9] H. C. Clark und A. L. Pickard, *J. Organomet. Chem.* **8**, 427 (1967).
- [10] E. Le Goff, *J. Org. Chem.* **29**, 2048 (1964).