

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Rotes α -Indium(III)-iodid**

Von Rüdiger Kniep* und Peter Blees

InI_3 wird in der Regel aus den Elementen mit anschließender Reinigung durch Sublimation hergestellt und fällt dabei als gelbe Kristalle an. Dieses gelbe $\beta\text{-InI}_3$ enthält isolierte In_2I_6 -Einheiten aus je zwei über eine gemeinsame Kante verknüpften $\text{InI}_2\text{I}_{2/3}$ -Tetraedern^[1,2]. Längere Lagerung bei oder unterhalb Raumtemperatur kann – nicht reproduzierbar – zur Transformation einzelner Bereiche der gelben β -Phase in eine rote α -Phase führen; ein damit verbundener Wechsel der Kristallstruktur ist durch Röntgen-Pulver- und Raman-Untersuchungen bereits gezeigt worden^[3,4]. Für Einkristalluntersuchungen geeignetes Material der α -Phase ist über diese Fest-Fest-Umwandlung nicht zu erhalten.

Nach unseren differenzthermoanalytischen Untersuchungen wandelt sich $\alpha\text{-InI}_3$ bei $+57^\circ\text{C}$ endotherm beim Aufheizen ($\Delta H_u = 6.70 \text{ kJ/mol}$) in die β -Phase um. Die Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ ist offenbar kinetisch gehemmt; bei $+5^\circ\text{C}$ gelingt es jedoch, $\beta\text{-InI}_3$ innerhalb von ca. drei Wochen quantitativ in die α -Phase zu überführen.

Ausgehend von InI_3 hat das System $\text{InI}_3\text{-InBr}_3$ einen ausgedehnten Mischkristallbereich $\alpha\text{-InI}_{3-x}\text{Br}_x$, der zwischen 184 und 194°C an einen Zweiphasenraum grenzt, in welchem α -Mischkristalle ($x \approx 1$) mit InI_3 -reicher Schmelze im Gleichgewicht stehen (Abb. 1). In diesem Bereich ist es möglich, Mischkristalle der α -Phase durch Abkühlung aus der Schmelze zu züchten, allerdings nur in geringer Ausbeute. Informationen über die Strukturen der bei höheren Temperaturen und zunehmenden InBr_3 -Gehalten zusätzlich auftretenden intermediären Phasen γ , δ und ϵ liegen noch nicht vor^[5]; InBr_3 kristallisiert im Hochtemperatur- $\text{CrCl}_3\text{(YCl}_3)$ -Typ^[6] mit nahezu kubisch dichtester Packung der Anionen^[7].

Nach einer Kristallstrukturanalyse^[8] an einem tafelig ausgebildeten pseudohexagonalen Einkristall von $\alpha\text{-InI}_{3-x}\text{Br}_x$ ($x=1$) kristallisiert die Phase im Tief temperatur- CrCl_3 -Typ^[9] mit nahezu hexagonal dichtester, statistischer Packung der Halogenatome und geordneter 2/3-Besetzung der Oktaederlücken jeder zweiten Oktaederschicht durch Indium. Das Strukturmodell wurde in den Raumgruppen $\text{R}3$ ($R=0.046$) und $\text{R}\bar{3}$ ($R=0.050$) bis zur Konvergenz verfeinert; nach dem Hamilton-Signifikanztest^[10] ist die Raumgruppe $\text{R}3$ mit einer Wahrscheinlichkeit $>99.5\%$ zu bevorzugen. Die Temperaturfaktoren der Halogenpositionen wiesen auch in hexagonaler Aufstellung keine nen-

nenswerte Anisotropie auf. Für das „Mischatom“ $\text{I}_{2/3}\text{Br}_{1/3}$ wurde der Atomformfaktor von Iod^[10] unter Freigabe des Besetzungs faktors angewendet. Split-Positionen, welche die Unterschiede in den Abständen In-I und In-Br berücksichtigt hätten, waren nicht konsistent zu verfeinern.

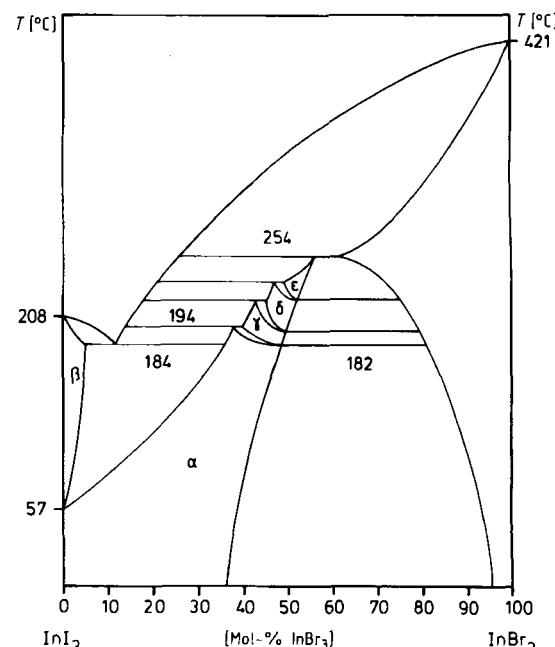


Abb. 1. Phasenbeziehungen auf dem quasibinären Schnitt $\text{InI}_3\text{-InBr}_3$.

Über Indizierung des Guinier-Diagramms wurden die Gitterkonstanten von $\alpha\text{-InI}_3$ ermittelt ($a_{rh} = 8.011(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 53.64(4)^\circ$; $a_{hex} = 7.229(1)$, $c_{hex} = 20.514(7) \text{ \AA}$); mit 5.32 g/cm^3 weist $\alpha\text{-InI}_3$ eine wesentlich höhere Dichte als $\beta\text{-InI}_3$ (4.70 g/cm^3)^[2] auf.

Weitere dimorphe Aluminium-, Gallium- und Indium-Trihalogenide sind bisher nicht bekannt. Kürzlich erhielten wir allerdings Hinweise darauf, daß auch AlBr_3 dimorph ist: Neben der bekannten weißen Modifikation (hexagonal dichteste Packung der Anionen; isolierte Al_2Br_6 -Einheiten^[11]) existiert eine rote Modifikation, die in flachen hexagonalen Prismen kristallisiert.

Eingegangen am 1. August 1983,
in veränderter Fassung am 31. Juli 1984 [Z 498]

CAS-Registry-Nummern:

InI_3 : 13510-35-5 / InBr_3 : 13465-09-3.

- [1] J. D. Forrester, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 63.
- [2] R. Kniep, P. Blees, W. Poll, *Angew. Chem.* 94 (1982) 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 386.
- [3] P. I. Fedorov, N. S. Malova, *Russ. J. Inorg. Chem.* 20 (1975) 1265.
- [4] M. J. S. Gynane, I. J. Worral, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9 (1973) 903.
- [5] Es ist nicht auszuschließen, daß es sich bei den Phasen γ , δ und ϵ um polytypische Stapelvarianten handelt, in denen sich bei gleichbleibender oktaedrischer Koordination von Indium der Übergang von hexagonal dichtest gepackten Anionen in $\alpha\text{-InI}_3$ zu kubisch dichtest gepackten Anionen in InBr_3 vollzieht.
- [6] D. H. Templeton, G. F. Carter, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 940.
- [7] R. Kniep, A. Wilms, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 763.
- [8] Kristallographische Angaben $\alpha\text{-InI}_3\text{Br}$: 567 (487) Reflexe, $R = 0.046$, $\text{R}3$; $a = 7.860(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 53.40(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_s = 5.14 \text{ g/cm}^3$ (hexagonal); $a = 7.063(2)$, $c = 20.158(5) \text{ \AA}$; $Z = 6$. Abstände In-I/Br 2.819(4)-

[*] Prof. Dr. R. Kniep, Dipl.-Chem. P. Blees

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und
vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

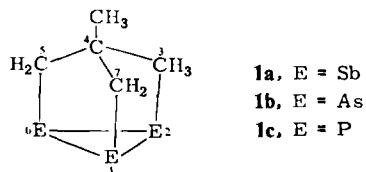
- 2.876(4) Å. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51003, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] B. Morosin, A. Narath, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 1958.
[10] *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV*, Kynoch Press, Birmingham 1974.
[11] P. A. Renes, C. H. MacGillavry, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 64 (1945) 275.

Synthese eines all-cis-Organocyclotriphosphans (P_3 -Nortricyclans) und dessen Pentacarbonylchrom-Komplexe**

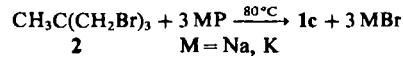
Von Jochen Ellermann* und Alfons A. M. Demuth

Professor Ekkehard Lindner zum 50. Geburtstag gewidmet

Bereits früher berichteten wir über die einen Sb_3 - bzw. As_3 -Ring enthaltenden Nortricyclane **1a**^[1] und **1b**^[2]. Für die Komplexchemie ist die homologe Phosphorverbindung **1c** von besonderem Interesse, denn von den strukturanalogen Hetero-Nortricyclanen $P(SiMe_2)_3P_3$ ^[3] und $(Me_3Si)_3P_7$ ^[4] zeigt das zweite überraschenderweise keine Koordinationstendenzen^[5].



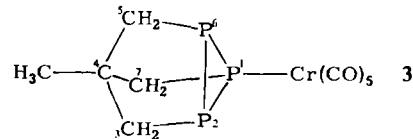
Während **1a,b** aus $CH_3C(CH_2EPh_2)_3$ ($E = Sb$, As) durch selektive Abspaltung der Phenylgruppen mit HCl bzw. HI und Reduktion der primär gebildeten Produkte $CH_3C(CH_2SbCl_2)_3$ bzw. $CH_3C(CH_2AsI_2)_3$ mit Natrium zugänglich sind, kann diese Methode für die Herstellung von **1c** nicht angewendet werden, da $CH_3C(CH_2PPh_2)_3$ mit Halogenwasserstoffen nicht unter selektiver Phenylgruppenabspaltung reagiert^[6]. Daher wurde 4-Methyl-1,2,6-triphosphapha-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan **1c** in einer Eintopfreaktion aus 1,3-Dibrom-2-brommethyl-2-methyl-propan **2** und NaP/KP ^[7] in siedendem Monoglyme synthetisiert.



Zusammensetzung und Struktur des farblosen, kristallinen **1c** sind elementaranalytisch und spektroskopisch (1H - und ^{31}P -NMR, Raman, MS (FD, EI)^[8]) gesichert. Das nur in Lösung stark oxidationsempfindliche **1c** ist sublimierbar und in Tetrahydrofuran (THF) sowie Di- und Trichlormethan gut, in Benzol, Diethylether und Heptan mäßig, in Methanol kaum und in Aceton und Wasser überhaupt nicht löslich. Das $^1H\{^{31}P\}$ -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, TMS int.) von **1c** zeigt zwei Singulets bei $\delta = 1.30$ (6 H, CH_2) und 1.50 (3 H, CH_3); im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (rel. 85proz. H_3PO_4) tritt nur ein Singulett bei $\delta = -203.7$ auf. Die stärkste Bande des Raman-Spektrums einer Lösung von **1c** in CH_2Cl_2 (530 (p) cm^{-1}) ist der Valenzschwingung

A₁ des P_3 -Rings zuzuordnen; die mittelstarke Bande bei 394 (dp) cm^{-1} [IR (KBr): 394 (m) cm^{-1}] röhrt unter Annahme von C_{3v} -Molekülsymmetrie von der $v(P_3)$ -Schwingung (E) her.

Mit $Cr(CO)_5 \cdot thf$, das aus Hexacarbonylchrom(0) durch UV-Bestrahlung in THF entsteht, reagiert **1c** im Molverhältnis 1:1 zum Komplex **3** (Molekülsymmetrie: C_s , lokale Symmetrie der $PCr(CO)_5$ -Gruppe: C_{4v})^[9].



Bei der η^1 -Koordination von **1c** an $Cr(CO)_5$ wird im Raman-Spektrum die $v(P_3)$ -Bande (E) bei 394 cm^{-1} aufgespalten [391 (vs, p) und 403 (m, dp) cm^{-1} , $A' + A''$]; gleichzeitig tritt eine neue Bande mittlerer Intensität bei 179 (p) cm^{-1} auf, die wir der Cr-P-Valenzschwingung zuordnen. Durch die Koordination nur eines P-Atoms zeigt das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum^[9] von **3** acht Linien eines AB_2 -Systems, das den A_2B -Systemen der Cyclotriphosphane mit C_s -Symmetrie^[10] entspricht.

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen werden unter Stickstoff und in wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt. – **1c**: 18.9 mL (542 mmol) Na/K-Legierung werden unter starkem Rühren direkt in die auf 80°C erwärmte Suspension von 15.2 g (492 mmol) weißer Phosphor in 300 mL Monoglyme getropft. Nach 3 h bei 80°C werden 24.8 mL (164 mmol) 2 unter Rückfluß zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wird **1c** sublimativ abgetrennt und aus THF umkristallisiert: Ausbeute 2.5 g (9.4%), farblose Kristalle, $F_p = 128^\circ C$. – **3**: 455 mg (2.07 mmol) $Cr(CO)_6$ werden in 50 mL THF unter Rühren 3 h mit UV-Licht bestrahlt, die Lösung wird dann innerhalb 5 min zu 290 mg (1.79 mmol) **1c** in 20 mL THF getropft. Nach 1 h Rühren bei 20°C zieht man das Solvens ab und sublimiert unumgesetztes $Cr(CO)_6$ bei 70°C und 1 Pa ab. Den verbleibenden Feststoff nimmt man in 5 mL CH_2Cl_2 auf und filtriert von Unlöslichem ab. Die gelbe Lösung wird bis fast zur Trockne eingeeckt, ausgefällenes **3** wird mit 2 mL Pentan und 0.4 mL CH_2Cl_2 unter Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen auf –20°C kristallisiert **3** analysenrein aus: Ausbeute 201 mg (32%), gelbe Kristalle, $F_p = 100^\circ C$.

Eingegangen am 17. Mai,
in veränderter Fassung am 13. Juli 1984 [Z 838]

- [1] J. Ellermann, A. Veit, *Angew. Chem.* 94 (1982) 377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 375; Röntgen-Strukturanalyse: H. Burzlaff, E. Köck, A. Veit, J. Ellermann, unveröffentlicht.
[2] G. Thiele, G. Zoubek, H. A. Lindner, J. Ellermann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 135, zit. Lit.
[3] G. Fritz, R. Uhlmann, K. D. Hoppe, W. Höhle, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 83.
[4] G. Fritz, J. Häber, K. H. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 487 (1982) 44.
[5] G. Fritz, *Comm. Inorg. Chem.* I (1982) 353; H. G. von Schnerring, A. Simon, *Abh. Rhein.-Westf. Akad. Wiss. N* 325 (1984) 26, zit. Lit.
[6] J. Ellermann, K. M. Wojak, unveröffentlicht; K. M. Wojak, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
[7] G. Fritz, W. Hölderich, *Naturwissenschaften* 62 (1975) 573.
[8] MS: m/z 162 (M^+ , 100%), 147 ($M^+ - CH_3$, 5), 117 ($M^+ - CH_2P$, 6), 116 ($M^+ - CH_3P$, 5), 107 (CH_2P , 5), 100 ($M^+ - P_2$, 20), 93 (P_3 , 6), 85 (CH_2P_2 , 11), 75 (CH_2P_2 , 6), 69 ($CH_3C(CH_2)_3$, 6), 55 ($CH_3C(CH_2)_2$, 11), 45 (CH_2P , 6).
[9] MS: m/z 354 (M^+ , 17%), 214 ($M^+ - 5CO$, sukzessiv, 94), 162 (**1c**, 6), 145 (CrP_3 , 2), 114 (CrP_2 , 8), 80 ($CrCO$, 6), 52 (Cr , 100). Die Angaben sind auf ^{53}Cr bezogen. Die Isotopenmuster entsprechen den Erwartungen. IR (KBr): 2065, 1988, 1960, 1927, 1905; (CH_2Cl_2): 2065, 1992, 1947 cm^{-1} (CO). Raman (fest): 2063, 1987, 1976, 1941, 1930 (CO); 557, 411, 398 (P_3); 184 (CrP); (CH_2Cl_2): 2066 p(A_1), 1989 dp(B_1), 1935 dp(E) (CO); 555 p(A'), 403 dp(A''), 391 p(A') (P_3); 179 p(A') (CrP) cm^{-1} . $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, TMS int.): $\delta = 1.50$ (s, CH_3), $\delta(A) = 1.60$, $\delta(B) = 1.46$ (AB-System, $J(AB) = 13.8$ Hz, 3.5- CH_2), 1.70 (s, 7- CH_2); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, H_3PO_4 ext.): $\delta(A) = -93.0$, $\delta(B) = -209.2$ (AB₂-System, $J(AB) = 220$ Hz), $A \cong P_1$, $B \cong P_2, 3$.
[10] M. Baudler, J. Hahn, E. Clef, *Z. Naturforsch.* B39 (1984) 438.

[*] Prof. Dr. J. Ellermann, A. A. M. Demuth
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Beiträge zur Chemie polyfunktioneller Moleküle, 84. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. – 83. Mitteilung: J. Ellermann, G. Szucsanyi, *Chem. Ber.*, im Druck.