

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 β - InI_3 enthält isolierte In_2I_6 -Einheiten aus je zwei über eine gemeinsame Kante verknüpften $\text{InI}_2\text{I}_{2/2}$ -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 α - InI_3 bei +57°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°C gelingt es jedoch, β - InI_3 innerhalb von ca. drei Wochen quantitativ in die α -Phase zu überführen.

Ausgehend von InI_3 hat das System InI_3 – InBr_3 einen ausgedehnten Mischkristallbereich α - $\text{InI}_{3-x}\text{Br}_x$, 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 α - $\text{InI}_{3-x}\text{Br}_x$ ($x = 1$) kristallisiert die Phase im Tieftemperatur- 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 $R3$ ($R = 0.046$) und $R\bar{3}$ ($R = 0.050$) bis zur Konvergenz verfeinert; nach dem Hamilton-Signifikanztest^[10] ist die Raumgruppe $R3$ 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 Besetzungsfaktors angewendet. Split-Positionen, welche die Unterschiede in den Abständen In-I und In-Br berücksichtigt hätten, waren nicht konsistent zu verfeinern.

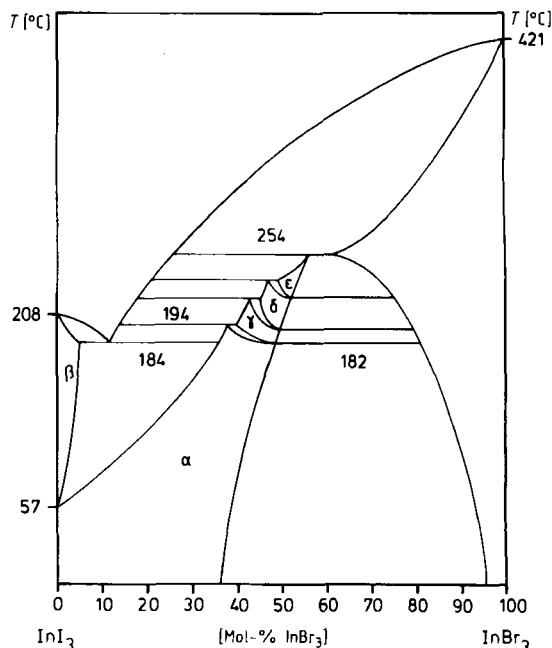


Abb. 1. Phasenbeziehungen auf dem quasibinären Schnitt InI_3 – InBr_3 .

Über Indizierung des Guinier-Diagramms wurden die Gitterkonstanten von α - 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 α - InI_3 eine wesentlich höhere Dichte als β - 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.

* 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.

- [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 polytype Stapelvarianten handelt, in denen sich bei gleichbleibend oktaedrischer Koordination von Indium der Übergang von hexagonal dichtest gepackten Anionen in α - 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 α - InI_2Br : 567 (487) Reflexe, $R = 0.046$, $R3$; $a = 7.860(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 53.40(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_s = 5.14 \text{ g/cm}^3$ (hexagonal: $a = 7.063(2)$, $c = 20.158(5) \text{ \AA}$; $Z = 6$). Abstände In-I/Br 2.819(4)–

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.

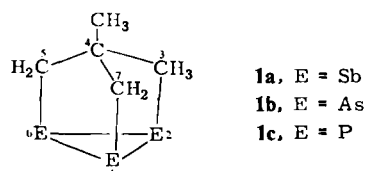
- [9] B. Morosin, A. Narath, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1958.
 [10] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
 [11] P. A. Renes, C. H. MacGillavry, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **64** (1945) 275.

Synthese eines all-cis-Organocyclotriphosphans (P₃-Nortricyclans) und dessen Pentacarbonylchrom-Komplexes**

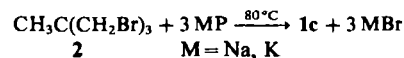
Von Jochen Ellermann* und Alfons A. M. Demuth

Professor Ekkehard Lindner zum 50. Geburtstag gewidmet

Bereits früher berichteten wir über die einen Sb₃- bzw. As₃-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(SiMe₃)₃P₃^[3] und (Me₃Si)₃P₇^[4] zeigt das zweite überraschenderweise keine Koordinationsstendenzen^[5].



Während **1a, b** aus CH₃C(CH₂EPh₂)₃ (E = Sb, As) durch selektive Abspaltung der Phenylgruppen mit HCl bzw. HI und Reduktion der primär gebildeten Produkte CH₃C(CH₂SbCl₂)₃ bzw. CH₃C(CH₂AsI₂)₃ mit Natrium zugänglich sind, kann diese Methode für die Herstellung von **1c** nicht angewendet werden, da CH₃C(CH₂PPh₂)₃ mit Halogenwasserstoffen nicht unter selektiver Phenylgruppenabspaltung reagiert^[6]. Daher wurde 4-Methyl-1,2,6-triphospha-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.



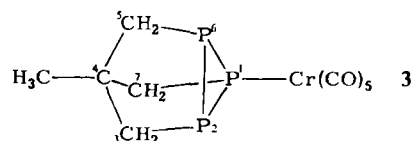
Zusammensetzung und Struktur des farblosen, kristallinen **1c** sind elementaranalytisch und spektroskopisch (¹H- und ³¹P-NMR, Raman, MS (FD, EI)^[8]) gesichert. Das nur in Lösung stark oxidationsempfindliche **1c** ist sublimierbar und in Tetrahydrofuran (THF) sowie Di- und Trichlormethan gut, in Benzol, Diethylether und Heptan mäßig, in Methanol kaum und in Aceton und Wasser überhaupt nicht löslich. Das ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS int.) von **1c** zeigt zwei Singulets bei δ = 1.30 (6 H, CH₂) und 1.50 (3 H, CH₃); im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (rel. 85proz. H₃PO₄) tritt nur ein Singulett bei δ = -203.7 auf. Die stärkste Bande des Raman-Spektrums einer Lösung von **1c** in CH₂Cl₂ (530 (p) cm⁻¹) ist der Valenzschwingung

[*] 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.

A₁ des P₃-Rings zuzuordnen; die mittelstarke Bande bei 394 (dp) cm⁻¹ [IR (KBr): 394 (m) cm⁻¹] rührt unter Annahme von C_{3v}-Molekülsymmetrie von der ν(P₃)-Schwingung (E) her.

Mit Cr(CO)₅·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 η¹-Koordination von **1c** an Cr(CO)₅ wird im Raman-Spektrum die ν(P₃)-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 ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum^[9] von **3** acht Linien eines AB₂-Systems, das den A₂B-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) weißem 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, Fp = 128°C. - **3**: 455 mg (2.07 mmol) Cr(CO)₅ 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)₅ bei 70°C und 1 Pa ab. Den verbleibenden Feststoff nimmt man in 5 mL CH₂Cl₂ auf und filtriert von Unlöslichem ab. Die gelbe Lösung wird bis fast zur Trockne eingeengt, ausgefallenes **3** wird mit 2 mL Pentan und 0.4 mL CH₂Cl₂ unter Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen auf -20°C kristallisiert **3** analysenrein aus: Ausbeute 201 mg (32%), gelbe Kristalle, Fp = 100°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. Hönlé, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491** (1982) 83.
 [4] G. Fritz, J. Härer, K. H. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487** (1982) 44.
 [5] G. Fritz, *Comm. Inorg. Chem.* **1** (1982) 353; H. G. von Schnering, 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⁺ - CH₃, 5), 117 (M⁺ - CH₂P, 6), 116 (M⁺ - CH₃P, 5), 107 (CH₂P₃, 5), 100 (M⁺ - P₂, 20), 93 (P₃, 6), 85 (C(CH₂)₃P, 11), 75 (CHP₂, 6), 69 (CH₃C(CH₂)₃, 6), 55 (CH₃C(CH₂)₂, 11), 45 (CH₂P, 6).
 [9] MS: m/z 354 (M⁺, 17%), 214 (M⁺ - 5 CO, sukzessiv, 94), 162 (**1c**, 6), 145 (CrP₃, 2), 114 (CrP₂, 8), 80 (CrCO, 6), 52 (Cr, 100). Die Angaben sind auf ⁵²Cr bezogen. Die Isotopenmuster entsprechen den Erwartungen. IR (KBr): 2065, 1988, 1960, 1927, 1905; (CH₂Cl₂): 2065, 1992, 1947 cm⁻¹ (CO). Raman (fest): 2063, 1987, 1976, 1941, 1930 (CO); 557, 411, 398 (P₃); 184 (CrP); (CH₂Cl₂): 2066 p(A₁), 1989 dp(B₁), 1935 dp(E) (CO); 555 p(A'), 403 dp(A'), 391 p(A') (P₃); 179 p(A') (CrP) cm⁻¹. ¹H{³¹P}-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 1.50 (s, CH₃), δ(A) = 1.60, δ(B) = 1.46 (AB-System, J(AB) = 13.8 Hz, 3,5-CH₂), 1.70 (s, 7-CH₂); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, H₃PO₄ ext.): δ(A) = -93.0, δ(B) = -209.2 (AB₂-System, J(AB) = 220 Hz), A ≡ P1, B ≡ P2,3.
 [10] M. Baudler, J. Hahn, E. Clef, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 438.