

Darstellung von Indium-trialkylen über In–Mg-Legierung oder -Mischung

Von E. TODT und R. DÖTZER

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Zur Darstellung von Indium-trialkylen wird eine In–Mg-Legierung oder -Mischung mit Halogenalkylen in Anwesenheit von Diäthyläther umgesetzt.

Summary

A new method for the preparation of indium trialkyls using the reaction of an In–Mg alloy or an In–Mg mixture with alkyl halogenides in diethyl ether is reported.

Zur Darstellung von $A^{III}B^V$ -Verbindungen für Halbleiterzwecke wird als Komponente auch hochreines Indium benötigt. Über die Indium-trialkyle gereinigtes Indium erwies sich hierfür geeignet. Ein möglichst einfaches Darstellungsverfahren für Indium-trialkyle war daher erwünscht. In der Literatur sind zwei Verfahren zur Darstellung von Indium-trialkylen beschrieben. Das Verfahren von RUNGE¹⁾ setzt Indium(III)-chlorid mit Magnesiumalkylchlorid um. Das Verfahren von DENNIS²⁾ verwendet, speziell für die Darstellung von Indium-trimethyl, Indiummetall, welches mittels Quecksilberdimethyl alkyliert wird.

Nach KRAUSE³⁾ können Aluminium-trialkyle aus einer Legierung von Aluminium und Magnesium („Elektronmetall“) durch Umsetzung mit Halogenalkylen in Gegenwart von Äther erhalten werden. Zur Darstellung der Indium-trialkyle kann in ähnlicher Weise verfahren werden. Legierungen von Indium und Magnesium reagieren in Form von Drehspänen in Gegenwart von Diäthyläther ebenfalls mit Halogenalkylen. Bei der anschließenden Destillation wird nach Entfernen des Äthers halogenfreies Indium-trialkyl erhalten. Das Halogen wird vom Magnesium restlos gebunden. Ähnlich ver-

¹⁾ F. RUNGE, W. ZIMMERMANN, H. u. I. PFEIFFER, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 39 (1951).

²⁾ L. M. DENNIS, R. W. WORK u. E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1047 (1934).

³⁾ E. KRAUSE u. B. WENDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 466 (1923).

läuft die Reaktion, wenn man an Stelle einer Legierung ein Gemisch von Indium und Magnesium in zerkleinerter Form verwendet. Dabei reagiert bevorzugt das Magnesium mit dem Halogenalkyl. Im weiteren Verlauf der Reaktion setzt sich aber auch das träger reagierende Indium zur Trialkylverbindung um.

Die Indium-trialkyle liegen nach der Reaktion als Ätherate vor. Für manche Reaktionen können diese Ätherate als solche bereits Verwendung finden. Falls die ätherfreien Indium-trialkyle benötigt werden, genügt meist eine nochmalige Destillation über eine kurze Kolonne, um den Äther als Vorlauf abzutrennen. Beim Indium-trimethyl-Ätherat erfolgt die Ätherabspaltung etwas schwieriger. Man hat sich daher zur Darstellung von ätherfreiem Indium-trimethyl bisher der Umsetzung von Indium mit Quecksilber-dimethyl in Abwesenheit eines Lösungsmittels bedient²⁾. Das unangenehme Arbeiten mit hochgiftigen Quecksilberalkylen läßt sich aber vermeiden. Versetzt man nämlich das ätherhaltige Indium-trimethyl mit etwas Benzol, so geht bei der anschließenden Destillation der gesamte Äther zusammen mit Benzol über. Nach dem Abdestillieren des restlichen Benzols erhält man das ätherfreie, in farblosen Nadeln kristallisierende Indium-trimethyl.

Außer Indium-trimethyl wurden nach der oben beschriebenen Methode Indium-triäthyl, Indium-tri-n-propyl, Indium-tri-iso-propyl, Indium-tri-n-butyl, Indium-tri-iso-butyl und Indium-tri-sec.-butyl dargestellt. Diese Verbindungen sind farblose, niederviskose Flüssigkeiten. Nur Indium-tri-iso-propyl und Indium-tri-sec.-butyl sind gelb. Indium-trimethyl bildet farblose, bei 88,4°C schmelzende Kristalle. An der Luft entzünden sich alle Verbindungen von selbst, wobei die Selbstentzündlichkeit mit wachsendem Kohlenwasserstoffrest etwas abnimmt. Mit Wasser und anderen, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen reagieren sie unter Hydrolyse sehr heftig. Außer Indium-trimethyl zersetzen sich diese Verbindungen bereits unterhalb 200°C unter Metallabscheidung. Diese erfolgt, wenn auch entsprechend langsamer, bereits bei Zimmertemperatur bei Lichteinwirkung. Im Dunkeln sind die Substanzen lange Zeit haltbar. Indium-trimethyl ist noch bei 250°C thermisch stabil und gegen Lichteinwirkung völlig beständig.

Nach diesem Verfahren lassen sich die niedrigen Indium-trialkyle einschließlich der Tributylverbindungen leicht herstellen. Es ist beabsichtigt, das Verfahren auch noch auf die höheren Indium-trialkyle auszudehnen.

Gegenüber den bisher aus der Literatur bekannten Verfahren bietet diese Methode folgende Vorteile:

Ausgehend von metallischem Indium wird in einer Reaktionsstufe das gewünschte Indium-trialkyl erhalten. Die Darstellung von Indium(III)-chlorid wird somit überflüssig. Da weniger Magnesium benötigt wird, lassen

sich die Indium-trialkyle leichter von den Magnesiumsalzen destillativ abtrennen, ohne daß nennenswerte Zersetzungsverluste auftreten.

Auch technisches, stark verunreinigtes Indium kann verwendet werden, ohne daß die Reinheit des erhaltenen Indium-trialkyls darunter leidet.

Experimenteller Teil

Technisches Indium, das in der Hauptsache durch Cd, Zn, Fe, Ni, Sn und Pb (insgesamt bis zu etwa 5%) verunreinigt war, wurde in einer H_2 -Atmosphäre mit grobstückigem, technischem Magnesium zusammenschmolzen. Aus dem Regulus wurden feine Späne gedreht.

Die Zusammensetzung derselben betrug meist 3–3,5 Grammatome Magnesium auf 1 Grammatom Indium. Unter Umständen kann die Magnesium-Menge auch noch weiter erniedrigt werden.

Die Reaktionen werden unter nachgereinigtem N_2 oder Ar durchgeführt (Abb. 1). Um während der Reaktion jeden Luftzutritt zu vermeiden, wird durch ein mit Paraffinöl gefülltes U-Rohr am oberen Ende des Kühlers ein schwacher N_2 -Strom geblasen. Gekühlt wird mit einer gegenüber Indium-trialkylen inerten Flüssigkeit, z. B. dünnflüssigem Paraffinöl, das selbst mittels einer Kühlsole vorgekühlt wird.

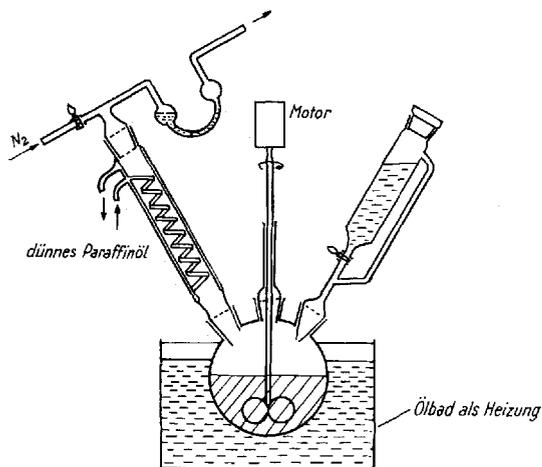


Abb. 1. Apparatur für die Darstellung von Indium-trialkylen aus In—Mg-Legierungen und -Mischungen

welche 38 g Indium enthält, werden mit Äther bedeckt. Dann leitet man CH_3Br ein und bringt die Reaktion durch kurzes Erwärmen in Gang. Man gibt weiter unter Rühren CH_3Br (mindestens 250 g) und Äther (insgesamt 1600 ml) in dem Maße zu, daß die Reaktion im schwachen Sieden bleibt. Wenn gegen Ende der Zugabe die Wärmeeentwicklung nachläßt, kocht man so lange unter Rückfluß, bis das Metall fast völlig aufgelöst ist. Dann wird der Äther abdestilliert. Durch anschließende Destillation bei 12 Torr erhält man zwischen 47–62°C 64 g eines noch Äther enthaltenden $In(CH_3)_3$ mit einem Indiumgehalt von 52,2%. (Ausbeute 87%.) Durch nochmalige Destillation unter Zugabe von 50 ml Benzol erhält man nach einem Vorlauf von ätherhaltigem Benzol ätherfreies $In(CH_3)_3$ bei 66–67°C und 12 Torr in Form farbloser Nadeln. — Analyse: ber.: In 71,80; C 22,53; H 5,67%; gef.: 71,4; 71,5; 21,9; 21,7; 5,4; 5,3%.

Indium-triäthyl. a) Ein Gemisch von 34 g Indiumspänen und 33 g Magnesiumspänen wird mit Äther bedeckt. Dann läßt man eine Lösung von 510 g C_2H_5Br in 1400 ml Äther zutropfen. Nach anfänglichem Erwärmen läuft die Reaktion exotherm weiter. Nach dem Zutropfen läßt man noch so lange unter Rückfluß sieden, bis das Metall fast völlig aufgelöst ist. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man durch Vakuumdestillation ein $In(C_2H_5)_3$, welches noch etwas Äther enthält. Nochmalige Destillation liefert 44 g ätherfreies $In(C_2H_5)_3$, welches bei 12 Torr zwischen 83–84°C siedet. Ausbeute 72%.

b) Verwendet man an Stelle einer Mischung aus Indium und Magnesium 66 g einer In–Mg-Legierung, welche 38 g Indium enthält, dann erhält man 64 g ätherfreies $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Ausbeute 95%. Analyse: ber.: In 56,84; C 35,68; H 7,48%; gef.: 56,8; 56,8; 35,5; 35,7; 7,5; 7,7%.

Indium-tri-n-propyl. 66 g einer gespänten In–Mg-Legierung, welche 38 g Indium enthält, werden mit Äther bedeckt. Dann läßt man eine Lösung von 307 g n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 1100 ml Äther zutropfen. Durch kurzes Erwärmen wird die Reaktion gestartet. Gegen Ende des Zutropfens wird noch 4–5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Äthers erhält man durch Vakuumdestillation ein $\text{In}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$, das noch etwas Äther enthält. Nochmalige Destillation über eine kurze Kolonne liefert 61 g ätherfreies $\text{In}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$ mit einem Siedepunkt von 97°C bei 12 Torr. Ausbeute 75,2%. Analyse: ber.: In 47,04; C 44,29; H 8,67%; gef.: 47,2; 47,2; 44,4; 44,3; 8,8; 8,5%.

Indium-tri-iso-propyl. 66 g der gleichen Legierung werden analog, wie bei der Herstellung des Indium-tri-n-propyls beschrieben, mit 370 g iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ umgesetzt. Die Destillation liefert 41 g ätherfreies $\text{In}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ mit einem Siedepunkt von 88°C bei 12 Torr. Ausbeute 50%. Fügt man der In–Mg-Legierung noch 14 g Mg-Späne hinzu, dann erhält man 57 g ätherfreies $\text{In}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$. Ausbeute: 70%. Analyse: ber.: In 47,04; C 44,29; H 8,67%; gef.: 46,9; 46,9; 44,1; 44,5; 8,6; 8,9%.

Indium-tri-n-butyl. Wie beim $\text{In}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ beschrieben, werden 66 g der gleichen In–Mg-Legierung mit 410 g n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ umgesetzt. Bei der Destillation erhält man 68 g ätherfreies $\text{In}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ mit einem Siedepunkt von 85–86°C bei 0,1 Torr. Ausbeute 71%. Analyse: ber.: In 40,12; C 50,37; H 9,51%; gef.: 40,0; 39,9; 50,6; 50,4; 8,8; 9,7%.

Indium-tri-iso-butyl. In entsprechender Weise werden 61 g einer gespänten In–Mg-Legierung, welche 38 g Indium enthält, und zusätzlich 14 g Mg-Späne mit 410 g iso- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ umgesetzt. Bei der Destillation – vorteilhaft in einer abgedunkelten Apparatur – erhält man 81 g ätherfreies $\text{In}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ mit einem Siedepunkt 71–72°C bei 0,05 Torr. Ausbeute 85%. Analyse: ber.: In 40,12; C 50,37; H 9,51%; gef.: 40,2; 39,8; 50,7; 49,8; 9,7; 9,9%.

Indium-tri-sec-butyl. 61 g einer gespänten In–Mg-Legierung, welche 38 g Indium enthält und zusätzlich 14 g Mg-Späne werden mit 410 g sec- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ umgesetzt. Bei der Destillation erhält man 76 g ätherfreies, gelbes $\text{In}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)_3$ mit einem Siedepunkt von 70–72°C bei 0,1 Torr. Ausbeute 79%. Analyse: ber.: In 40,12; C 50,37; H 9,51%; gef.: 40,1; 39,8; 50,8; 9,3; 9,7%.

Nach Abschluß dieser Arbeit wurde uns die Publikation von HARTMANN und LUTSCHE⁴⁾ bekannt. Die Eigenschaften der dort über die bekannte Grignardmethode erhaltenen Indium-trialkyle stimmen mit den von uns gefundenen überein. Die von HARTMANN und LUTSCHE beschriebene gelbe Farbe des Indium-tri-iso-propyls können wir bestätigen. Auch Indium-tri-sec-butyl ist gelb.

Für die Durchführung der präparativen Arbeiten zur Darstellung der meist schwierig zu handhabenden Verbindungen danken wir unseren Mitarbeitern Herrn H. HAUSSCHILDT und Herrn K. ZEUCH.

⁴⁾ H. HARTMANN u. H. LUTSCHE, *Naturwissenschaften* **49**, 182 (1962).

Erlangen, Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juli 1962.