

## Cyclische Ylid-Komplexe des Galliums, Indiums und Thalliums<sup>1)</sup>

Hubert Schmidbaur\* und Hans-Joachim Füller<sup>2)</sup>

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,  
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 6. Mai 1974

Aus  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$  sowie  $(\text{CH}_3)_2\text{TlCl}$  werden bei Ansätzen im Molverhältnis 2:1 neue Dimethylmetall-dimethylphosphonium-bis(methylide)  $[(\text{CH}_3)_2\text{MCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)]_n$  ( $\text{M}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ) erhalten, von denen sich jeweils Dimere mit  $n=2$  isolieren lassen (**1a–c**). Diesen Ylid-Komplexen kommt nach den Molekülmasse-Bestimmungen und den spektroskopischen Daten eine Achtringstruktur mit alternierenden, durch  $\text{CH}_2$ -Gruppen verbrückten Onium- und Metallat-Zentren zu. Auch die an sich unbeständige Tetraalkylthallat(III)-Einheit wird durch die Phosphoniumgruppierungen beträchtlich stabilisiert.

### Cyclic Ylid Complexes of Gallium, Indium, and Thallium<sup>1)</sup>

The reactions of  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  with  $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$ , and  $(\text{CH}_3)_2\text{TlCl}$  in the molar ratio 2:1 yield new dimethylmetaldimethylphosphonium-bis(methylides)  $[(\text{CH}_3)_2\text{MCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)]_n$  ( $\text{M}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ). Of these the dimers with  $n=2$  can be isolated (**1a–c**) and are shown to consist of a novel eight-membered ring with alternating onium and metallate units bridged by  $\text{CH}_2$  groups, as inferred by molecular weight and spectroscopic data. Even the inherently labile tetraalkylthallate(III) group is thus stabilized by the neighbouring onium centers.

Die Onium-Zentren der Ylid-Komplexe von Metallen wirken außergewöhnlich stark stabilisierend auf die benachbarten Metall-Kohlenstoff-Bindungen<sup>1,3)</sup>. Dies ist nicht nur bei Übergangsmetallverbindungen dieses Typs sofort offensichtlich<sup>4)</sup>, sondern auch bei entsprechenden Derivaten von Metallen der Hauptgruppen. Wir berichten hier erstmals über Verbindungen von Phosphor-yliden mit den schweren IIIb-Elementen Gallium, Indium und Thallium. Unter den Ergebnissen beeindruckt dabei vor allem die thermische Beständigkeit von Tetraalkylthallat-Gruppierungen  $\text{R}_4\text{Tl}^\ominus$ , die weit über das hinausgeht, was sonst bei  $\text{Tl}^{\text{III}}$ -Alkylen<sup>5)</sup> beobachtet wird.

Unsere Untersuchungen mit analogen Aluminiumverbindungen gestalteten sich wegen einer größeren Vielfalt der Reaktionsprodukte weit schwieriger, so daß über sie getrennt berichtet werden muß.

<sup>1)</sup> Metallverbindungen von Yliden, IV; III. Mittel.: H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 107, 93 (1974).

<sup>2)</sup> Diplomarbeit H.-J. Füller, Univ. Würzburg 1974.

<sup>3)</sup> H. Schmidbaur, Accounts Chem. Res., im Druck.

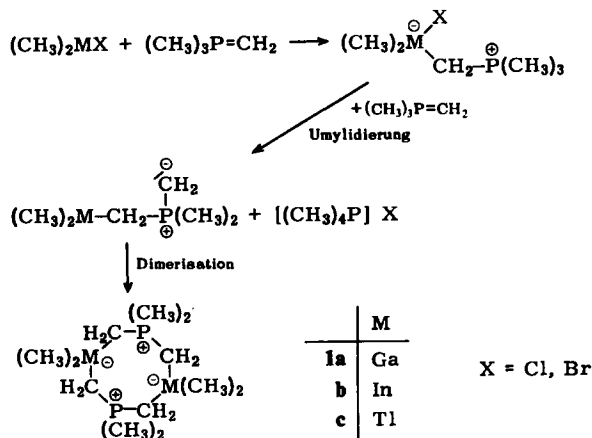
<sup>4)</sup> Z. B. H. Schmidbaur, J. Adlkofer und W. Buchner, Angew. Chem. 85, 448 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 415 (1973).

<sup>5)</sup> G. E. Coates und K. Wade, Organometallic Compounds, 3. Aufl., Vol. I, S. 363 ff., Methuen & Co., London 1967.

Als ylidische Komponente wurde hier, wie bei zahlreichen verwandten Arbeiten<sup>3)</sup>, Trimethylmethylenphosphoran<sup>6)</sup> eingesetzt. Damit konnte an frühere Untersuchungen über Ga-, In- und Tl-Derivate des Iminotrimethylphosphorans<sup>7-10)</sup>, aber auch der Alkylphosphonsäuren und -arsensäuren sowie der Sulfoximide angeknüpft werden<sup>11)</sup>.

### Synthese und Eigenschaften

Zur Darstellung der gesuchten Dimethylmetall-dimethylphosphonium-bis(methylylide), für die bereits Analoge mit anderen Metallen bekannt sind<sup>1, 3, 4, 12)</sup>, konnte von den Dimethylmetall-halogeniden ausgegangen werden. Bei Ansätzen mit der doppelten Menge an Ylid tritt nach der intermediären Salzbildung die erwartete Umylidierung unter Phosphoniumhalogenid-Abscheidung ein. Die dem zweiten Schritt zugrunde liegende Deprotonierung setzt an einer der Methylgruppen des komplexgebundenen Ylids ein und schafft damit eine neue Donatorfunktion, die zusammen mit der Acceptorfunktion des Metalls zur Oligomerisierung führt. Bevorzugter Assoziationsgrad ist dabei in Lösung der von Dimeren.



Die durch Kristallisation aus organischen Lösungsmitteln erhältlichen Dimeren **1a** – **c** sind jedoch nicht die alleinigen Produkte. Bei nur wenig veränderten Bedingungen treten zum Teil auch wechselnde Mengen an Polymeren auf (s. Experimentalteil). In keinem Fall aber ergeben sich Anhaltspunkte für Monomere, in denen das hierfür vorherzusagende viergliedrige Ringsystem vermutlich zu starke Ringspannungen aufweisen würde.

<sup>6)</sup> H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

<sup>7)</sup> H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber. **101**, 1271 (1968).

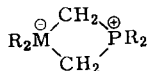
<sup>8)</sup> H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. **100**, 1000 und 1016 (1967); W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, J. Organomet. Chem. **17**, 41 (1969).

<sup>9)</sup> H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und H. Kröner, Chem. Ber. **100**, 1023 (1967).

<sup>10)</sup> H. Schmidbaur, K. Schwirten und H. H. Pickel, Chem. Ber. **102**, 564 (1969); H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und K. Schwirten, ebenda **102**, 556 (1969).

<sup>11)</sup> H. Schmidbaur und G. Kammel, J. Organomet. Chem. **14**, 28 (1968).

<sup>12)</sup> H. Schmidbaur und R. Franke, Angew. Chem. **85**, 449 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 416 (1973).



**1a–c** sind farblose, unzersetzt schmelzbare und i. Vak. sublimierbare Substanzen, die sich vor allem in polaren organischen Solventien lösen. An der Luft ist eine deutliche Empfindlichkeit gegen Oxidation und Hydrolyse feststellbar.

In den *Massenspektren* treten die um die Masse einer Methylgruppe verringerten Molekül-Ionen  $(M-15)^+$  auf, woraus sich ein zuverlässiger Hinweis auf die Existenz von Dimeren im Gaszustand ergibt. *Molekülmassenbestimmungen* in Benzol bestätigen diese Oligomerie.

### Spektren und Struktur

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **1a–c** (Tab.) bestehen aus den Signalen für jeweils äquivalente Methyl- und Methylengruppen sowie für äquivalente Phosphor- atome. Die  $^{31}\text{P}$ -Entkopplung führt in den  $^1\text{H}$ -Spektren zur Aufhebung der ursprünglichen Dublettisierung der Signale.

Nur bei der Thalliumverbindung **1c** verbleiben auch dann noch zusätzliche Aufspaltungen durch die Kerne  $^{203}\text{Tl}$  und  $^{205}\text{Tl}$  (je  $s = 1/2$ ), die aber auch ergänzende Information über die Oligomerie liefern. So stellt das  $^1\text{H}$ -entkoppelte  $^{31}\text{P}$ -Spektrum ein Tripletts dar, das grob die Nachbarschaft von zwei Tl-Kernen an jedem Phosphoratom nachweist. Dies schließt die Existenz von Monomeren ebenso aus wie eine ionische Struktur, die keine  $^{31}\text{P}$ -C- $^{203,205}\text{Tl}$ -Kopplung zulassen sollte (Abb. 1).

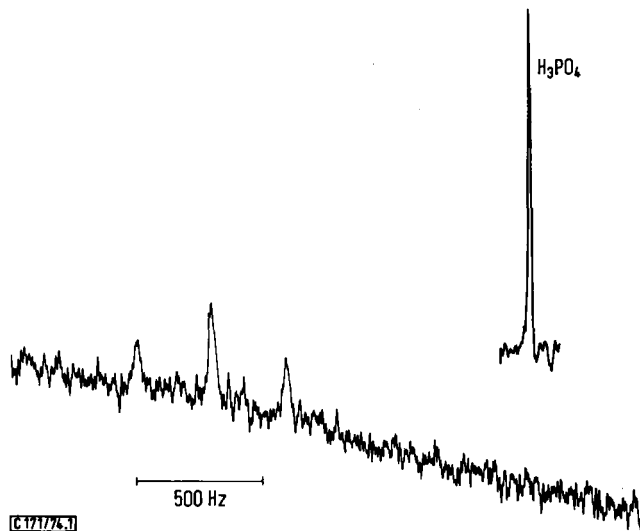


Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{CH}_3)_2\text{TlCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)]_2$  (**1c**) in Benzol bei  $30^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -entkoppelt (40.5 MHz). (Die nicht-horizontale Grundlinie hat apparative Gründe)

Das  $^{31}\text{P}$ -entkoppelte  $^1\text{H}$ -Spektrum zeigt entsprechend für die  $\text{PCH}_3$ -Gruppen ebenfalls Tripletts-, für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen Dublett-Signale (Abb. 2a, b). Die Größe der

Kopplungen  $J(\text{HCTl})$  ist charakteristisch für Thalliumatome mit tetrakoordiniertem Bindungszustand und unterscheidet sich stark von der, die z. B. für  $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^\ominus$ -Ionen gefunden wird<sup>5)</sup>.

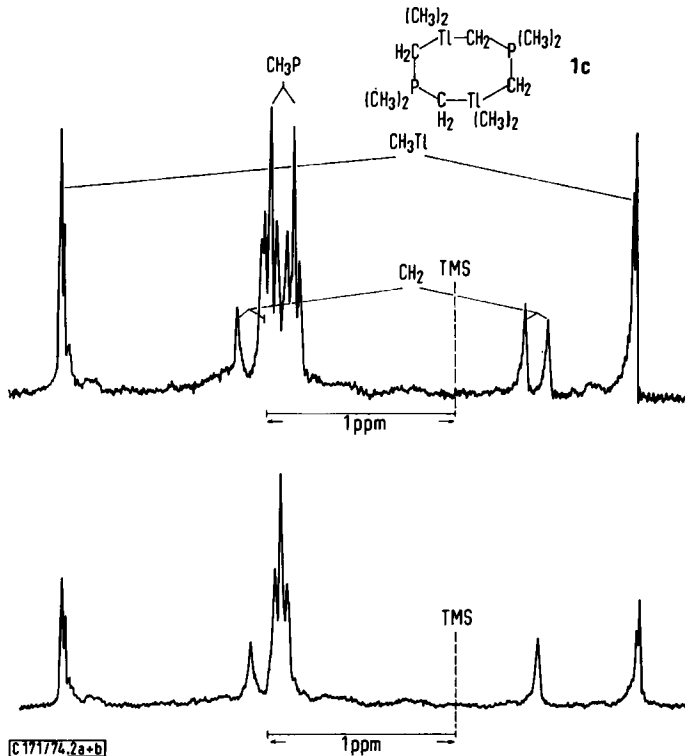


Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{CH}_3)_2\text{TlCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)]_2$  (**1c**) in Benzol bei  $30^\circ\text{C}$  (100 MHz) (unten P-entkoppelt)

In den *Schwingungsspektren* treten die charakteristischen Gruppenschwingungen für  $\delta\text{CH}_{3,2}\text{P}$ ,  $\delta\text{CH}_{3,2}\text{M}$ ,  $\rho\text{CH}_{3,2}\text{P}$  und  $\rho\text{CH}_{3,2}\text{M}$  auf, die wenig direkte Information bieten. Die Valenzschwingungen des Gerüsts der schweren Atome sind ebenfalls gut zuzuordnen und können denen analoger Achtringverbindungen an die Seite gestellt werden<sup>13)</sup>. Dabei zeigen sich viele Übereinstimmungen, die auf eine Strukturanalogie schließen lassen. Dies gilt aber nur allgemein, da die einschlägigen Ringsysteme in mehreren nur wenig verschiedenen Konfigurationen bzw. Konformationen auftreten, deren Spektren sich nur in wenigen Details unterscheiden<sup>14)</sup>. Zweifellos aber ergibt sich eine starke kovalente Bindung der  $(\text{CH}_3)_2\text{M}^\ominus$ -Einheiten an die Ylidbrücken  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2^\ominus$ .

Für Gallium und Indium ist dieser Befund nicht überraschend, da hier zahlreiche Beispiele für  $\text{MC}_4$ -Elemente bekannt sind, wohl aber für  $\text{M} = \text{Tl}$ . Tetraalkylthallate(III) sind allgemein von geringer Stabilität<sup>5)</sup>, so daß die hohe Beständigkeit von **1c** als

<sup>13)</sup> J. Weidlein, J. Organomet. Chem. **49**, 257 (1973).

<sup>14)</sup> B. Schaible und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. **403**, 301 (1974).

<sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten (in Benzol bei 30°C)\*)

	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>
$\tau\text{CH}_3\text{P}$	9.15, d, 3 H	9.15, d, 3 H	9.28, dt, 3 H
$\tau\text{CH}_2$	9.92, d, 2 H	9.97, d, 2 H	9.67, dd, 2 H
$\tau\text{CH}_3\text{M}$	10.27, s, 3 H	10.17, s, 3 H	9.44, dm, 3 H
$J(\text{H}_3\text{CP})$	-12.3	-12.25	-12.5
$J(\text{H}_2\text{CP})$	-15.5	-14.5	-12.5
$J(\text{H}_3\text{C}^{195}\text{Tl})$	—	—	305.5
$J(\text{H}_3\text{CPC}^{195}\text{Tl})$	—	—	3.4
$J(\text{H}_2\text{C}^{195}\text{Tl})$	—	—	152.0
$\delta\text{P}$	-28.7, s	-30.0, s	-31.9, t
$J(\text{PC}^{195}\text{Tl})$	—	—	295.0

\*  $\tau$  gegen ext. TMS ( $\cong$  10 ppm),  $\delta$  gegen ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\cong$  0 ppm), <sup>1</sup>H-entkoppelt. Alle <sup>1</sup>H-Spektren wurden zur Sicherstellung der <sup>31</sup>P-Kopplungen entkoppelt {<sup>31</sup>P}.

ungewöhnlich gelten kann. Wir interpretieren dieses Ergebnis als ein neues Beispiel für die Konsequenz der Einführung eines Onium-Zentrums, dessen induktiver Effekt und dessen d-Orbital-Acceptorkapazität in gleichem Sinne stabilisierend wirken können<sup>3)</sup>.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie* und — durch Chemikalienspenden — von der *Fa. Knapsack AG*, Köln. Herrn *C. P. Kneis* danken wir für die Aufnahme der aufwendigeren NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

**Dimeres 1a** von *Dimethyl(dimethylgalliomethyl)phosphonium-methylid*\*) : 2.114 g Dimethylgalliumchlorid (15.59 mmol) werden in 30 ml wasserfreiem Benzol aufgenommen und nach Kühlen auf 6°C langsam mit einer Lösung von 3.20 g Trimethylmethylenphosphoran (33.80 mmol) in 10 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Anschließend wird 15 h bei 20°C geführt und dann vom Niederschlag filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und anderer flüchtiger Anteile i. Vak. wird der Rückstand aus Toluol/n-Pentan (1:1) bei tiefer Temperatur umkristallisiert. Ausb. 2.26 g (77%). Unscharfer Schmp. bei 109°C, Subl. ab 90°C/0.1 Torr. Farblose, luftempfindliche Kristalle.

$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{Ga}_2\text{P}_2$  (377.8) Ber. C 38.15 H 8.54 Gef. C 38.2 H 9.14

Mol.-Masse 324 (kryoskop. in Benzol;  
Schwierigkeiten bei der Kristallisation)

**Dimeres 1b** von *Dimethyl(dimethylindiomethyl)phosphonium-methylid*\*) : Wie bei **1a** beschrieben, entstehen aus 1.066 g Dimethylindiumchlorid (5.91 mmol) und 1.099 g  $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$  (12.20 mmol) in 30 ml Benzol bzw. aus 2.010 g Dimethylindiumbromid (8.95 mmol) und 1.763 g  $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$  (19.60 mmol) in 40 ml Toluol Ausbeuten von 1.365 bzw. 1.910 g (98 bzw. 91%). Nur ersteres besteht vorwiegend aus Dimerem **1b**, letzteres aus einem komplizierten Oligomergemisch, aus dem aber ebenfalls **1b** durch Extraktion mit heißem Ben-

\*) Nomenklaturvorschlag zur Vereinfachung der Registrierung.

zol erhältlich ist. Schmp. 114°C, farblose Kristalle, weniger luftempfindlich. — Massenspektrum:  $(M-15)^+$   $m/e = 453$ .

$C_{12}H_{32}In_2P_2$  (468.0) Ber. C 30.79 H 6.89

Gef. C 29.9 H 7.09 Mol.-Masse 473 (kryoskop. in Benzol)

*Dimeres 1c von Dimethyl(dimethylthalliomethyl)phosphonium-methylid\**: Wie bei **1a** beschrieben, werden aus 0.482 g Dimethylthalliumchlorid (1.75 mmol) und 0.396 g  $(CH_3)_3PCH_2$  (4.40 mmol) in 30 ml Benzol nach 48 h 0.564 g **1c** (94%) erhalten. Schmp. 133°C (aus Benzol). — Massenspektrum:  $(M-15)^+$   $m/e = 633$ .

$C_{12}H_{32}P_2Tl_2$  (647.1) Ber. C 22.27 H 4.98

Gef. C 23.0 H 4.87 Mol.-Masse 631 (kryoskop. in Benzol)

Ein Ansatz mit 0.525 g  $(CH_3)_2TlCl$  (1.94 mmol) und 0.396 g  $(CH_3)_3PCH_2$  (4.40 mmol) in 30 ml Toluol liefert nach 24 h 0.582 g eines offenbar polymeren Materials gleicher Zusammensetzung (93%). Durch Extraktion mit Benzol oder bei längerem Rühren in diesem Lösungsmittel entsteht wieder Dimeres (**1c**). Die Präparate sind kaum luftempfindlich.

[171/74]