

Doppelylide, II¹⁾

Synthese, Eigenschaften und eine Kristallstrukturbestimmung einiger [Methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)]-Komplexe von Haupt- und Nebengruppenmetallen (Al, Ga, Ni, Pd, Pt, Au, Zn, Cd)

Hubert Schmidbaur*, Oswald Gasser, Carl Krüger* und J. C. Sekutowski

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München, und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Postfach 011325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

Eingegangen am 30. Dezember 1976

Der cyclische Dimethylaluminium-Komplex **1** mit dem neuartigen Methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)-Liganden ist aus $\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PCHP}(\text{CH}_3)_3\text{F}$ gut zugänglich. Die analoge Galliumverbindung **2** kann aus $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ -Etherat und $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse von **2** ergab, daß diese Verbindung Sechsringmoleküle mit quasi-tetraedrisch konfigurierten Ga- und P-Atomen enthält, die über zwei CH_2 - und eine planare CH-Brücke (PCHP) verknüpft sind. $(\text{CH}_3)_3\text{PCP}(\text{CH}_3)_3$ reagiert mit Nickel-, Palladium- und Platindichlorid unter Umylidierung zu Chelatkomplexen (**3a–c**), in denen der Methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)-Ligand über je zwei echte Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen an das Zentralatom fixiert ist. Für diese Komplexe wird eine centrosymmetrische quadratisch-planare Struktur vorgeschlagen. – Mit $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}$ wird entsprechend ein Dimethylgold-Chelatkomplex **4** erhalten. – Aus Zink- und Cadmiumalkylen entstehen unter Alkanentwicklung die vermutlich tetraedrisch konfigurierten Ylidkomplexe **5a, b**.

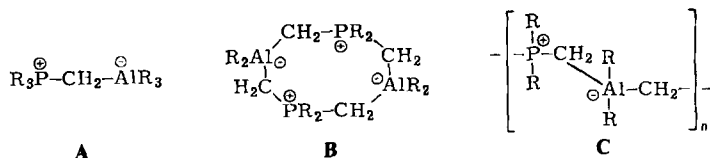
Double Ylides, II¹⁾

Synthesis, Properties, and a Crystal Structure Analysis of Some [Methanidobis(dimethylphosphonium methylide)] Complexes of Main Group and Transition Metals (Al, Ga, Ni, Pd, Pt, Au, Zn, Cd)

The cyclic dimethylaluminium complex **1** with the novel methanidobis(dimethylphosphonium methylide) ligand is easily accessible from $\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]$ and $(\text{CH}_3)_3\text{PCHP}(\text{CH}_3)_3\text{F}$ in good yields. The analogous gallium compound **2** is obtained from $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ etherate and $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$. The X-ray structure analysis of **2** has shown that this compound forms six-membered rings with a quasi-tetrahedral configuration of substituents at the Ga and P atoms, which are bridged by two CH_2 and one planar CH bridge (PCHP). $(\text{CH}_3)_3\text{PCP}(\text{CH}_3)_3$ undergoes a transylidation reaction with nickel, palladium, and platinum dichloride to yield novel chelate complexes, in which each methanidobis(dimethylphosphonium methylide) ligand is attached to the central atom through two metal-carbon σ -bonds. For these complexes a centrosymmetrical square-planar structure is proposed. Accordingly, with $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}$ a dimethylgold chelate complex **4** is obtained. – From zinc and cadmium alkyls, upon reaction with **1** the ylide complexes **5a, b** with tetrahedral configuration are formed with evolution of alkane.

¹⁾ I. Mitteil.: H. Schmidbaur, O. Gasser und M. S. Hussain, Chem. Ber. 110, 3501 (1977).

Einfache Ylide liefern mit metallorganischen Verbindungen des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums eine Reihe stabiler Koordinationsverbindungen. Neben kleinen Betainmolekülen^{2,3)} finden sich darunter auch ringförmige⁴⁾ und polymere⁵⁾ Materialien, deren Strukturprinzipien durch die Beispiele A–C illustriert werden können.

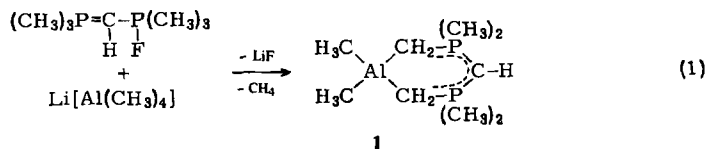


Die ambidente Natur von Doppelyliden⁶⁾ erlaubt den Aufbau eines weiteren Typs von Ylidkomplexen dieser Metalle, der sich durch hohe Bildungstendenz seines Chelat-systems auszeichnet. Über Synthese, Eigenschaften und strukturelle Charakterisierung solcher Verbindungen wird hier berichtet. Ein weiterer Teil der Arbeit beschreibt entsprechende mono- und spirocyclische Komplexe einiger repräsentativer Übergangselemente.

I. Aluminium- und Galliumkomplexe

I. Synthese und Eigenschaften

Zur Darstellung eines cyclischen Aluminiumkomplexes des Hexamethylcarbodi-phosphorans, $(CH_3)_3P=C=P(CH_3)_3$, muß nicht von diesem Ylid selbst ausgegangen werden, obwohl dies prinzipiell möglich ist (s. u. beim Ga-Analogen). Mit experimentellem Vorteil kann an seiner Stelle auch die Vorstufe $(CH_3)_3PCHP(CH_3)_3F$ eingesetzt werden, und auch die Verwendung des freien $Al(CH_3)_3$ ist durch den Gebrauch von leichter handhabbarem $LiAl(CH_3)_4$ vermeidbar. Diese beiden Komponenten liefern unter LiF-Abspaltung und CH_4 -Entwicklung in guten Ausbeuten den gesuchten 1:1-Komplex. Die Umsetzung kann ohne Lösungsmittel als Feststoffreaktion ausgeführt werden und läuft quantitativ ab.



Das entsprechende Galliumderivat ist direkt aus dem freien Doppelylid und Trimethylgallium-etherat zugänglich. Die Reaktionspartner setzen sich in Benzol unter CH_4 -Entwicklung um.

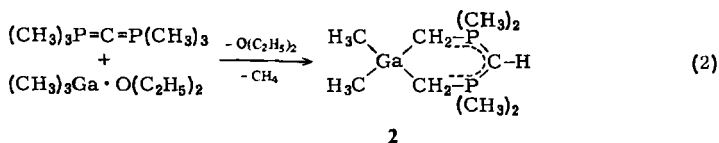
²⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, *Angew. Chem.* **79**, 412 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 448 (1967); *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).

³⁾ H. Schmidbaur, H.-J. Füller und F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **99**, 353 (1975).

⁴⁾ H. Schmidbaur und H.-J. Füller, *Chem. Ber.* **107**, 3674 (1974).

⁵⁾ H. Schmidbaur und H.-J. Füller, unveröffentlicht.

⁶⁾ E. A. V. Ebsworth, Th. G. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **110**, 3508 (1977), vorstehend; H. Schmidbaur und O. Gasser, *Angew. Chem.* **88**, 542 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 502 (1976).



Beide Verbindungen bilden farblose, kurz oberhalb Raumtemperatur schmelzende Kristalle, die in organischen Solventien gut löslich sind. Die Empfindlichkeit gegen Luft und Feuchtigkeit ist extrem hoch und stellt hohe Anforderungen an die Reinheit der Schutzgase und Lösungsmittel.

2. Spektren

Die Massenspektren der beiden Komplexe zeigen als Ion größter Masse das Molekül-Ion M^+ und als Ion größter Intensität $\text{M}^+ - 15$, das der Abspaltung einer Methylgruppe entspricht. Die ^1H -NMR-Spektren beweisen durch das Auftreten von $\text{A}_n\text{XX}'\text{A}'_n$ -Signalgruppen für die CH_3 - und die CH_2 -Gruppen die Strukturäquivalenz der 12 Methyl- und der 4-Methylenprotonen an den Phosphoratomen des Ringsystems. Im ^1H - $\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment werden dementsprechend dafür zwei Singulets (Flächenverhältnis 3:1) erhalten (vgl. Abb. 1). Die ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -Spektren ergeben Singulets in dem für Ylidkomplexe charakteristischen Bereich.

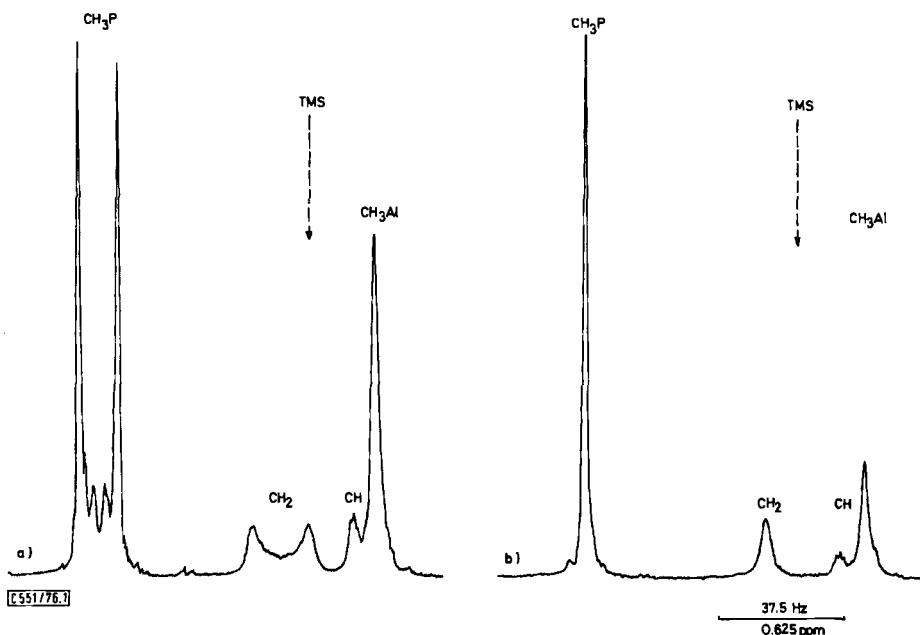
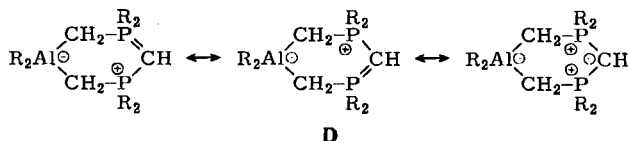


Abb. 1. a) ^1H -NMR-Spektrum der Aluminiumverbindung 1, aufgenommen in Benzol bei 30°C
 b) ^1H - $\{^{31}\text{P}\}$ -Spektrum

Von besonderem Interesse ist die stark zu hohen Feldstärken verschobene Resonanz des Methinprotons an der PCP-Brücke. Die Lage dieses Signals deutet klar den noch stark ylidischen Charakter dieser Brücke an, die demnach am besten durch den Satz

D von mesomeren Grenzformeln zu beschreiben ist. Diese Formeln tragen auch der Äquivalenz der beiden $(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2$ -Gruppen Rechnung.



Die CH-Signale sind überraschenderweise nicht durch ^{31}P -Kopplung aufgespalten, doch deutet die erhebliche Linienbreite eine Kopplung zu den CH_2 -Gruppen an. Das $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -Experiment verändert deshalb diese Linienbreite nicht. Es ist zu vermuten, daß die Kopplungskonstante $J(\text{P}=\text{CH})$ durch Zufall fast null ist⁷⁾. Austauschprozesse sind als Ursache auszuschließen, da die Spektren keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit zeigen.

II. Kristall- und Molekülstruktur der Galliumverbindung 2

Zur Kristallstrukturuntersuchung wurde ein unregelmäßig geformter Kristall der Abmessungen $0.3 \times 0.25 \times 0.37 \text{ mm}^3$ unter trockenem Argon in einer Glaskapillare montiert. Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen ergaben Raumgruppe und ungefähre Zelldimensionen; genaue Elementarzellendaten (s. Tab. 1) wurden nach der Messung der Reflexintensitäten auf einem Einkristalldiffraktometer ermittelt.

Tab. 1. Kristalldaten von Dimethylgallium-[methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)] (2)

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{GaP}_2$, Molmasse 262.93	
Kristallgröße = $0.3 \times 0.25 \times 0.37 \text{ mm}^3$	
$a = 6.1328(8) \text{ \AA}$	Nonius-CAD-4-Diffraktometer
$b = 13.972(3) \text{ \AA}$	$\lambda(\text{Mo-K}_\alpha) 0.71069$
$c = 16.729(1) \text{ \AA}$	Graphit-Monochromator
$\beta = 86.05(1)^\circ$	3486 Reflexe hkl , $\bar{h}kl$ ($\Theta_{\text{max}} = 27.44^\circ$)
$V = 1430.08 \text{ \AA}^3$	gemessen, zu 3228 Reflexen gemittelt,
$Z = 4$	davon 1391 als unbeobachtet
$d_c = 1.23 \text{ g cm}^{-3}$	klassifiziert ($I/\sigma(I) = 2.0$)
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 22.25 \text{ cm}^{-1}$	
Raumgruppe $P2_1/n$	

Von zwölf Atompositionen des Moleküls 2 konnten zehn mit Hilfe direkter Methoden ermittelt werden. Eine sich anschließende Fourier-Synthese ergab beide noch fehlenden Atomlagen. Die anisotrope Verfeinerung der Atomparameter, einschließlich gefundener Wasserstoffparameter, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab einen abschließenden R -Wert von 0.047 ($R_w = 0.049$). Atomkoordinaten sowie thermische Schwingungsparameter sind in Tab. 2, Bindungsabstände und Winkel mit ihren Standardabweichungen in Tab. 3 wiedergegeben^{7a)}.

⁷⁾ G. Mavel, NMR Studies of Phosphorus Compounds in Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Herausg. E. F. Mooney, Vol. 5B, S. 29ff., Academic Press, London und New York 1973.

^{7a)} Sämtliche Rechnungen und Zeichnungen wurden auf einem Rechner DEC-System 10 ausgeführt. Eine Liste der gemessenen und berechneten Strukturparameter ist auf Wunsch von den Autoren (C. K.) erhältlich.

Tab. 2. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen ($\times 10000$) und thermische Parameter ($\times 1000$) von 2

ATOM	X	Y	Z	ATOM	U _{1,1}	U _{2,2}	U _{3,3}	U _{1,2}	U _{1,3}	U _{2,3}
GA1	4239 (1)	3542 (1)	3495 (1)	GA1	88.	75.	72.	1.	-13.	6.
P1	3394 (2)	1384 (1)	3961 (1)	P1	78.	55.	79.	-3.	-31.	-4.
P2	4709 (2)	2702 (1)	5263 (1)	P2	72.	66.	53.	-6.	-14.	0.
C 1	3880 (11)	1624 (3)	4923 (3)	C 1	148.	69.	79.	-30.	-47.	20.
C 2	2335 (8)	2340 (3)	3463 (3)	C 2	73.	75.	73.	3.	-22.	-1.
C 3	6009 (8)	3387 (3)	4495 (2)	C 3	89.	89.	63.	-2.	-8.	0.
C 4	2275 (12)	4886 (4)	3581 (4)	C 4	180.	83.	113.	28.	-82.	-21.
C 5	6329 (11)	3568 (5)	2547 (3)	C 5	107.	163.	72.	-15.	-7.	26.
C10	1654 (11)	310 (4)	3990 (4)	C10	148.	73.	153.	-38.	-73.	6.
C11	5745 (10)	1004 (5)	3357 (4)	C11	107.	102.	150.	40.	-39.	-47.
C20	2548 (10)	3462 (5)	5710 (3)	C20	81.	148.	83.	12.	5.	2.
C21	6395 (9)	2487 (4)	6091 (3)	C21	106.	101.	74.	-19.	-36.	12.
H 1A	3707 (71)	1268 (31)	5305 (27)	H 1A	83.	0.	0.	0.	0.	0.
H 2A	823 (85)	2490 (34)	3750 (32)	H 2A	108.	0.	0.	0.	0.	0.
H 2B	2131 (73)	2130 (35)	2964 (28)	H 2B	88.	0.	0.	0.	0.	0.
H 3A	6394 (69)	4079 (35)	4684 (26)	H 3A	86.	0.	0.	0.	0.	0.
H 3B	7418 (68)	2396 (32)	4341 (25)	H 3B	72.	0.	0.	0.	0.	0.
H 4A	1778 (73)	4737 (35)	4023 (28)	H 4A	80.	0.	0.	0.	0.	0.
H 4B	1635 (77)	4594 (37)	3215 (31)	H 4B	101.	0.	0.	0.	0.	0.
H 4C	3107 (88)	5287 (41)	3697 (30)	H 4C	111.	0.	0.	0.	0.	0.
H 5A	5519 (84)	3555 (38)	7042 (32)	H 5A	99.	0.	0.	0.	0.	0.
H 5B	7531 (92)	3354 (43)	2617 (34)	H 5B	109.	0.	0.	0.	0.	0.
H 5C	7095 (**)	4101 (62)	2402 (44)	H 5C	185.	0.	0.	0.	0.	0.
H10A	2334 (84)	-228 (40)	4260 (32)	H10A	115.	0.	0.	0.	0.	0.
H10B	26 (82)	451 (39)	4217 (31)	H10B	121.	0.	0.	0.	0.	0.
H10C	1451 (78)	104 (36)	3482 (31)	H10C	103.	0.	0.	0.	0.	0.
H11A	6600 (81)	509 (39)	3652 (30)	H11A	104.	0.	0.	0.	0.	0.
H11B	5271 (78)	797 (39)	2916 (31)	H11B	108.	0.	0.	0.	0.	0.
H11C	7283 (**)	1488 (45)	3480 (39)	H11C	150.	0.	0.	0.	0.	0.
H20A	1470 (70)	3572 (30)	5284 (27)	H20A	79.	0.	0.	0.	0.	0.
H20B	1736 (80)	3181 (40)	6160 (30)	H20B	101.	0.	0.	0.	0.	0.
H20C	3821 (84)	3820 (37)	5946 (31)	H20C	109.	0.	0.	0.	0.	0.
H21A	5545 (61)	2097 (31)	6454 (23)	H21A	64.	0.	0.	0.	0.	0.
H21B	6816 (94)	3203 (45)	6350 (34)	H21B	125.	0.	0.	0.	0.	0.
H21C	7634 (77)	2279 (34)	5905 (27)	H21C	88.	0.	0.	0.	0.	0.

C 551/76. Tab. 2

Tab. 3. Bindungsabstände (Å) und Winkel (°) in 2

Ga1—C2	2.048(5)	P1—C1	1.696(6)
Ga1—C3	2.068(5)	P1—C2	1.747(5)
Ga1—C4	1.979(7)	P1—C10	1.818(7)
Ga1—C5	1.971(6)	P1—C11	1.777(7)
P2—C1	1.701(6)	P2—C20	1.819(7)
P2—C3	1.751(5)	P2—C21	1.809(6)
C2—Ga—C3	105.5(2)	C1—P1—C2	112.4(3)
C2—Ga—C5	109.6(3)	C1—P1—C10	106.9(3)
C3—Ga—C4	112.0(2)	C2—P1—C11	105.3(3)
C4—Ga—C5	113.7(3)	C11—P1—C10	103.7(3)
Ga—C2—P1	113.4(3)	C1—P2—C3	111.7(3)
Ga—C3—P2	114.4(3)	C1—P2—C21	108.0(3)
P1—C1—P2	125.7(4)	C3—P2—C20	105.3(3)
		C20—P2—C21	102.8(3)

Strukturbeschreibung

Wesentliches Strukturelement von **2** ist ein Sechsring in leicht verzerrter Wannenform (Abb. 2). Definiert man eine Ebene durch die Positionen der Atome C1, C2, C3, so befindet sich das Gallium-Atom sehr nahe dieser Ebene (-0.065 \AA), die Phosphor-Atome P1 ($+0.738 \text{ \AA}$) und P2 (-0.676 \AA) stehen über bzw. unter dieser Ebene. Gallium wie Phosphor-Atome sind tetraedrisch von Kohlenstoff-Atomen umgeben. Die Ga – C(Methyl)-Abstände (1.975 \AA) sind erwartungsgemäß etwas länger als im Bis(dimethylgallium)oxalat⁸⁾ (1.94 \AA). Deutlich davon unterscheiden sich jedoch die Ga – C-Abstände zum ylidischen Liganden, die als Folge der Resonanzstabilisierung des Liganden um 0.1 \AA verlängert sind (2.058 \AA). Winkel wie auch P – C-Abstände der betroffenen Kohlenstoff-Atome C2 und C3 zeigen eine Hybridisierung an, die näher an sp^3 als an sp^2 liegt. Vergleichbare Bindungsverhältnisse fanden wir bereits bei Übergangsmetall-Komplexen von Phosphin-Yliden^{9, 10)}.

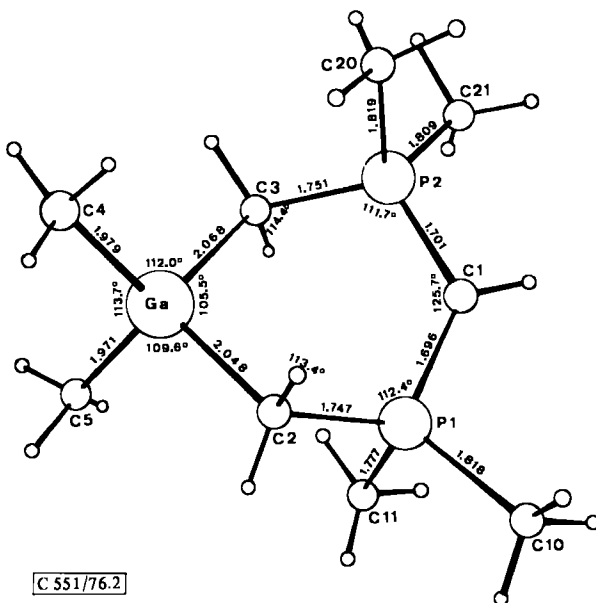


Abb. 2. Dimethylgallium-[methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)] (**2**).
Perspektivische Darstellung der Molekülgeometrie

Auffallend verkürzt sind die P – C-Abstände in der P – C – P-Brücke (1.698 \AA). Sie sind vergleichbar mit P – C-Abständen in nicht stabilisierten Yliden (etwa $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$)^{11–13)}, in denen P – C(sp^2)-Bindungen vorliegen. In Übereinstimmung damit steht ein P – C1 – P-

⁸⁾ H. D. Hansen, K. Mertz und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **67**, 7 (1974).

⁹⁾ B. L. Barnett und C. Krüger, *J. Cryst. Mol. Struct.* **2**, 271 (1972).

¹⁰⁾ D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts und Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **107**, 3706 (1974).

¹¹⁾ J. C. J. Bart, *Angew. Chem.* **80**, 697 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 730 (1968); *J. Chem. Soc. B* **1969**, 356.

¹²⁾ J. J. Daly in *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. III, John Wiley & Sons, New York 1970.

¹³⁾ D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1974.

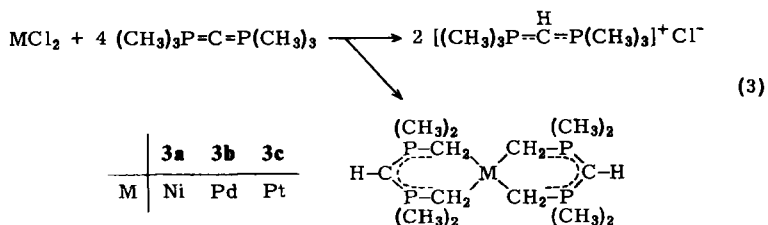
Winkel von 125.7° sowie die Position des Wasserstoff-Atoms H1 in der trigonalen Ebene P1C1P2. Ein Vergleich dieser Werte mit denen des Hexamethylcarbodiphosphorans, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$, ($\text{P}=\text{C}$ 1.594 Å, $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ 148°)⁶⁾ zeigt deutlich die Änderung der Geometrie des doppelylidischen Liganden im Komplex an.

III. Nickel-, Palladium- und Platinkomplexe

Von den möglichen Oxidationsstufen der Metalle der Nickelgruppe war zunächst die Stufe + II von größtem Interesse, in der diese Elemente in der d^8 -Konfiguration vorliegen, und für die mit starken Liganden eine quadratisch-planare Struktur induziert wird. Damit konnten am leichtesten Beziehungen zu den gut untersuchten Komplexen des Nickels mit einfachen Phosphor-Yliden hergestellt werden^{14, 15)}.

1. Synthese und Eigenschaften

Als Ausgangsmaterial wurden die wasserfreien Dihalogenide dieser Metalle oder – aus Löslichkeitsgründen – ihre Phosphinkomplexe gewählt. Auf Zusatz von Hexamethylcarbodiphosphoran zu einer Suspension bzw. Lösung dieser Halogenide in einem inerten Solvens tritt unter Abscheidung von Methanidobis(trimethylphosphonium)-Salz eine Umylidierungsreaktion ein, die bei Ansätzen im Molverhältnis 1:4 nach Gleichung (3) abläuft.



Die Luftempfindlichkeit und Löslichkeit der zu 25–65% erhaltenen kristallinen Verbindungen **3** in aprotischen organischen Lösungsmitteln nimmt von **3a** nach **3c** ab. Sie sind im Vakuum gut sublimierbar und thermisch bis über 240°C (**3a**) bzw. sogar 360°C (**3c**) stabil.

2. Spektren und Struktur

Die *Massenspektren* der Komplexe zeigen ausnahmslos das Molekül-Ion mit der erwarteten Isotopenverteilung und mit höchster Intensität, so daß die Molekülmasse zumindest im Gaszustand außer Zweifel steht. Die *Infrarotdaten* lassen innerhalb der Reihe klare Analogien erkennen und unterscheiden sich nur im längerwelligen Bereich, wo die Metallmasse stärker zur Wirkung kommt. Für die Triade von Verbindungen ist also offensichtlich eine enge strukturelle Beziehung gegeben. Die strukturelle Verwandtschaft wird in den NMR-Spektren noch deutlicher, und diese Spektren geben auch direkt Auskunft über die Struktureinheiten und ihre Verteilung.

Im ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -Spektrum weist jede Verbindung nur ein Singulettsignal auf, das die Äquivalenz der beiden Chelateinheiten und der Phosphoratome innerhalb jeder Einheit

¹⁴⁾ H. H. Karsch, H. F. Klein und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **106**, 93 (1973).

¹⁵⁾ H. H. Karsch und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **107**, 3684 (1974).

belegt. Der Platinkomplex **3c** zeigt die erwartete ^{31}P -C- ^{195}Pt -Wechselwirkung, die sich in Satelliten des P-Signals äußert.

Das ^1H -Spektrum führt insofern zum gleichen Ergebnis, als das für **3c** beobachtete CH_2 -Signal die entsprechenden Satelliten der ^1H -C- ^{195}Pt -Kopplung zeigt.

Diese Signale sind wie diejenigen der ebenfalls äquivalenten CH_3 -Gruppen durch P-P-Wechselwirkungen stark aufgespalten und erscheinen als $\text{A}_2\text{XX}'\text{A}_2$ - bzw. $\text{A}_6\text{XX}'\text{A}'_6$ -Systeme. Trotzdem ist auch für die CH_3 -Wasserstoffatome noch eine kleine Kopplung zu den ^{195}Pt -Kernen zu erkennen.

Von besonderem Interesse ist die Resonanz der Methanidbrücke zwischen den Phosphoratomen, die keine meßbare ^1H -C- ^{31}P -Kopplung zeigt, aber offensichtlich durch weitreichende ^1H -C-P-C- ^1H -Wechselwirkungen aufgespalten ist. Sie spricht auf das ^1H - $\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment nicht an, während sowohl CH_3 - als auch CH_2 -Signale dabei zu Singulets kollabieren.

Tab. 4. NMR-Daten der Komplexe **3–5** (J in Hz)

		3a	3b	3c	4	5a	5b
$^1\text{H}^{\text{a)}$	$\delta\text{CH}_3\text{P}$	1.54	1.34	1.31	0.99	0.93	1.08
	$J(\text{HCP})$	11.3	10.9	10.9	11.25	11.3	10.9
	$J(\text{HCPCM})$	—	—	3.0	—	—	—
	$\delta\text{CH}_2\text{P}$	-0.12	0.41	0.96	0.77	-0.29	-0.09
	$J(\text{HCP})$	15.4	12.4	12.0	13.5	13.1	12.0
	$J(\text{HCM})$	—	—	71.3	—	—	34.5
	δCHP	0.23	-0.04	-0.34	-0.33	-0.36	-0.25
	$\delta\text{CH}_3\text{M}$	—	—	—	1.01	—	—
$^{31}\text{P}^{\text{a)}$	δP	10.2	10.7	11.2	13.8	12.9	13.2
	$J(\text{PCM})$	—	—	136.0	—	—	48.0
$^{13}\text{C}^{\text{b)}$	$\delta\text{CH}_3\text{P}$	—	—	—	—	23.4	23.5
	$J(\text{PC})$	—	—	—	—	65.9	61.0
	$\delta\text{CH}_2\text{P}$	—	—	—	—	5.1	2.6
	$J(\text{PC})$	—	—	—	—	48.8	48.8
	δCH	—	—	—	—	6.5	6.8
	$J(\text{PC})$	—	—	—	—	118.4	119.6

^{a)} In Benzol, 35 °C, ext. TMS bzw. H_3PO_4 . Als „ $J(\text{HCP})$ -Wert“ ist vereinfachend $N = [J(\text{HCP}) + J(\text{HCPCP})]$ für die vorliegenden $(\text{A}_n\text{X})_2$ -Spinsysteme angegeben ($n = 2, 3$).

^{b)} In C_6D_6 bei 37 °C. δ rel. C_6D_6 umgerechnet auf TMS. — Bei δCH_3 und δCH_2 liegen AXX' -Systeme vor²¹⁾. Für $J(\text{PC})$ ist der Abstand der äußersten Linien angegeben. Die ^{13}C - $^{111,113}\text{Cd}$ -Kopplungen waren wegen Signalüberlagerungen nicht zu beobachten.

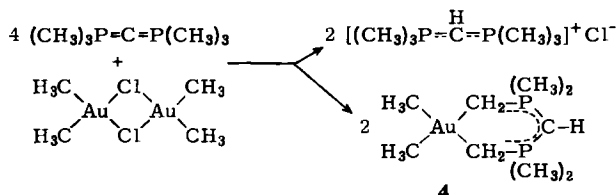
Der durch die NMR-Experimente ebenfalls bewiesene Diamagnetismus berechtigt zu der Annahme, daß die beiden Chelatringe in der Weise an das Zentralatom gebunden sind, daß eine quadratisch-planare Umgebung durch vier CH_2 -Gruppen entsteht. Dieser Vorschlag wird durch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse an der analogen Nitridverbindung des Nickels bestätigt¹⁶⁾. Bezüglich struktureller Details wird darauf verwiesen. Von der Röntgenstrukturanalyse des Dimethylgallium-Komplexes ist überdies die Geometrie des Methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)-Liganden selbst genauer bekannt (s. o.).

¹⁶⁾ H. Schmidbaur, H.-J. Füller, V. Bejenke, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 3536 (1977).

IV. Dimethylgold(III)-[methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)]

Gold(III)- besitzen wie Platin(II)-Verbindungen wegen der gemeinsamen d^8 -Konfiguration häufig analoge Strukturen. An Dialkylgold(III)-Zentren konnten dementsprechend schon früher mit einfachen Phosphor-Yliden quadratisch-planar konfigurierte Komplexe aufgebaut werden¹⁷⁾.

Mit Hexamethylcarbodiphosphoran wurde nun aus $(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}$ der Doppelylid-Komplex **4** erhalten, dessen Verwandtschaft zu **3c** sofort offensichtlich ist.

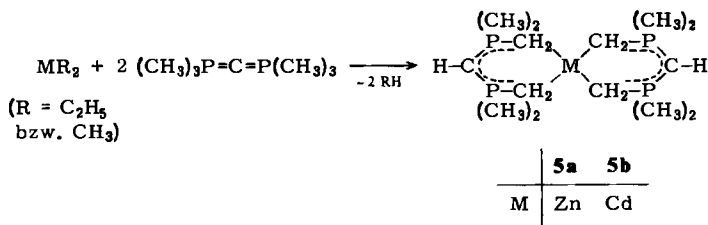


4 ist gegen Luft und Feuchtigkeit nur noch wenig empfindlich. Es ist in organischen Solventien leicht löslich und gut sublimierbar¹⁸⁾.

V. Zink- und Cadmiumkomplexe

Im Gegensatz zu den d^8 -Metall-Komplexen mit quadratisch-planarer Struktur sollten analoge d^{10} -Metall-Komplexe das tetraedrische oder lineare Strukturprinzip bevorzugen. Die bisher bekannten Koordinationsverbindungen des Zinks und Cadmiums mit einfachen Yliden sind größtenteils Polymere, die strukturell nur schwer charakterisierbar sind¹⁹⁾. Andere Ylidkomplexe dieser Metalle aber scheinen mit dem tetraedrischen Strukturvorschlag gut vereinbar²⁰⁾.

Obwohl die Darstellung von Doppelylid-Komplexen auch bei Zn und Cd prinzipiell über die Halogenide möglich ist, ist bei diesen ein Verfahren, das von den hochreaktiven Metallalkylen ausgeht, vorzuziehen. Die direkte Umsetzung von Zink- und Cadmiumalkylen mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ liefert **5a, b** und als Nebenprodukte nur zwei Äquivalente Alkan. Die weit weniger reaktiven Quecksilberalkyle gehen diese Umsetzung nicht ein.



¹⁷⁾ H. Schmidbaur und R. Franke, *Inorg. Chim. Acta* **13**, 79 (1975).

¹⁸⁾ Inzwischen ist auch die Röntgenstrukturanalyse von **4** fertiggestellt. Über das Ergebnis wird zusammen mit Vergleichsdaten später berichtet werden (C. Krüger, J. C. Sekutowski, O. Gasser, H.-J. Füller und H. Schmidbaur, *Isr. J. Chem.* im Druck).

¹⁹⁾ H. Schmidbaur und J. Eberlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

²⁰⁾ H. Schmidbaur und W. Wolf, *Chem. Ber.* **108**, 2851 (1975).

²¹⁾ D. A. Redfield, J. H. Nelson und L. W. Cary, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 727 (1974).

5a und **b** sind thermisch sehr robuste Verbindungen, die aber von Luft und Feuchtigkeit zersetzt werden. Sie sind im Vakuum destillierbar und in aprotischen organischen Solventien gut löslich.

Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte wie bei **3a**–**c**. Der Experimenterteil und Tab. 4 enthalten die entsprechenden Daten. Hervorzuheben sind – wie bei der Platinverbindung **3c** – die NMR-Daten der Cadmiumverbindung **5b**. Hier werden wiederum ausgeprägte ^1H -C-M- und ^{31}P -C-M-Wechselwirkungen gefunden ($M = ^{111,113}\text{Cd}$), die eine äquivalente Bindung aller vier CH_2P -Gruppen an das Metall nachweisen.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie, durch Chemikalienspenden, von der Fa. *Hoechst AG*.

Experimenteller Teil

Dimethylaluminium-[methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)] (1): 2.0 g (10.87 mmol) $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{CHF}$ und 1.02 g (10.87 mmol) $\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]$ reagieren bereits beim Durchschütteln unter Gas- und Wärmeentwicklung. Die feste Masse geht dabei in eine Suspension eines farblosen Feststoffs in einer viskosen Flüssigkeit über; die Mischung erstarrt, wenn sie wieder Raumtemp. erreicht hat. Bei $120^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr destilliert eine farblose Flüssigkeit über, die sehr verzögert zu schönen farblosen Nadeln kristallisiert. Ausb. 1.30 g (50%), Schmp. 35°C .

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{AlP}_2$ (220.2) Ber. C 49.09 H 10.53

Gef. C 49.14 H 10.65 Molmasse 220 (MS)

Dimethylgallium-[methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)] (2): Zu 0.82 g (4.76 mmol, 0.90 ml) $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{C}$ in 8 ml Benzol werden bei Raumtemp. unter Rühren 1.02 g (noch etwas überschüssiges Et_2O enthaltendes) $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (5.40 mmol, ber. auf reines Monoetherat) in 8 ml Benzol getropft. Es setzen sofort leichte Erwärmung und langsame Gasentwicklung ein. Nach 7 h Erhitzen unter Rückfluß ist die Gasentwicklung noch nicht vollständig beendet. Daher wird das Benzol i. Vak. entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und weitere 5 h unter Rückfluß erhitzt. Eine Probe des nun schneller abgespaltenen Gases wird GL-chromatographisch durch Retentionszeitvergleich als Methan identifiziert. Nach Abziehen des Solvens verbleibt ein gelblich-ölgiger Rückstand, der bei $120^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr destilliert. Das Destillat kristallisiert langsam zu farblosen Nadeln vom Schmp. 41°C . Ausb. 0.81 g (65%).

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{GaP}_2$ (263.2) Ber. C 41.07 H 8.81

Gef. C 40.38 H 8.80 Molmasse 262 (MS, ^{69}Ga)

^1H -NMR (Benzol, 35°C , TMS ext.)

1: CH_3P $\delta = 1.04$ [d, 12H, $J(\text{HCP}) = 11.6$ Hz]; CH_2P 0.15 [d, 4H, $J(\text{HCP}) = 16.5$ Hz]; CHP -0.21 (br. s, 1H); CH_3Al -0.31 (s, 6H). – $\{^{31}\text{P}\}$: 4 Singulett 12:4:1:6.

2: CH_3P $\delta = 0.7$ [d, 12H, $J(\text{HCP}) = 11.6$ Hz]; CH_2P -0.09 [d, 4H, $J(\text{HCP}) = 15.8$ Hz]; CH -0.53 (br. s, 1H); CH_3Ga -0.35 (s, 6H). – $\{^{31}\text{P}\}$: 4 Singulett, 12:4:1:6.

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (H_3PO_4 ext.): $\delta = 12.4$ (**1**) bzw. 12.9 (**2**).

Nickel-, Palladium-, Platin- und Goldkomplexe 3a–c, 4: Die unten jeweils angegebene Menge des Metallhalogenids oder seines Phosphinkomplexes wird in 5 ml Benzol suspendiert bzw. gelöst und unter Stickstoffatmosphäre und bei kräftigem Rühren langsam eine Lösung der ebenfalls dort genannten Menge Hexamethylcarbodiphosphoran in 8 ml Benzol zugegeben. Es bildet sich ein voluminöser farbloser Niederschlag, der nach weiteren 5 h Rühren bei 20°C unter Schutzgas abfiltriert und gewaschen wird (2×5 ml Benzol). Das Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel

befreit und der Rückstand sublimiert. Bei der Umsetzung mit Pd- und Pt-Verbindungen wird auch schwarzes, kolloidal verteiltes Metall abgeschieden.

Nickel-bis[methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)] (3a): 360 mg Bis(trimethylphosphin)-nickeldichlorid (1.28 mmol) und 840 mg $(\text{CH}_3)_3\text{PCP}(\text{CH}_3)_3$ (5.11 mmol) ergeben 320 mg gelbes Produkt (65%), Schmp. 175°C, Subl.-Temp. 110°C/10⁻⁴ Torr, Zers.-P. 240°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{NiP}_4$ (385.0) Ber. C 43.67 H 8.90 Ni 15.25
Gef. C 43.77 H 9.00 Ni 14.79 Molmasse 384 (MS, ⁵⁸Ni)

Palladium-bis[methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)] (3b): 290 mg wasserfreies Palladiumdichlorid (2.73 mmol) und 1.79 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCP}(\text{CH}_3)_3$ (10.90 mmol) ergeben nach Zusatz von 0.5 ml Trimethylphosphin als Reaktionsvermittler 300 mg hellgelbes Produkt (25%), Schmp. 193°C, Subl.-Temp. 140°C/10⁻⁴ Torr, Zers.-P. 245°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{P}_4\text{Pd}$ (432.7) Ber. C 38.86 H 7.92 Pd 24.59
Gef. C 39.22 H 8.12 Pd 23.60 Molmasse 432 (MS, ¹⁰⁶Pd)

Platin-bis[methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)] (3c): 1.50 g *cis*-Bis(trimethylphosphin)-platindichlorid (3.59 mmol) und 2.35 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCP}(\text{CH}_3)_3$ (14.35 mmol) ergeben 520 mg farbloses Produkt (28%), Schmp. 238°C, Subl.-Temp. 140°C/10⁻⁴ Torr, Zers.-P. ca. 360°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{P}_4\text{Pt}$ (521.4) Ber. C 32.25 H 6.57
Gef. C 32.53 H 6.57 Molmasse 521 (MS, ¹⁹⁵Pt)

Dimethylgold(III)-[methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)] (4): 270 mg Dimethylgoldchlorid (1.03 mmol) und 340 mg $(\text{CH}_3)_3\text{PCP}(\text{CH}_3)_3$ (2.06 mmol) ergeben 250 mg farbloses Produkt, Schmp. 106°C, Subl.-Temp. 115°C/10⁻⁴ Torr, Zers.-P. ca. 325°C.

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{AuP}_2$ (390.2) Ber. C 27.70 H 5.94 Au 50.48
Gef. C 27.69 H 5.97 Au 50.19 Molmasse 390 (MS)

Zink- und Cadmiumkomplexe 5a, b: Zu 950 mg (5.8 mmol) Hexamethylcarbodiphosphoran in 10 ml Benzol wird bei Raumtemp. unter Schutzgas und Rühren die jeweils unten angegebene Menge Dialkylmetall in 10 ml Benzol getropft. Dann wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung unter Rückfluß erhitzt (ca. 2 h) und nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert.

Zink-bis[methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)] (5a): 360 mg (2.9 mmol) Diethylzink ergeben 890 mg farbloses Produkt (78%), Schmp. 85°C, Sdp. 130°C/10⁻² Torr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{P}_4\text{Zn}$ (391.7) Ber. C 42.93 H 8.75
Gef. C 42.59 H 8.75 Molmasse 390 (MS, ⁶⁴Zn)

Cadmium-bis[methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)] (5b): 400 mg (2.9 mmol) Dimethylcadmium ergeben 1.04 mg farbloses Produkt (82%), Schmp. 84°C, Sdp. 110°C/10⁻³ Torr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{CdP}_4$ (438.7) Ber. C 38.33 H 7.81
Gef. C 38.48 H 7.98 Molmasse 440 (MS, ¹¹⁴Cd)