

PHOSPHONIUM-BETAINE MIT ORGANOGALLIUM-, -INDIUM- UND -THALLIUM-STRUKTUREINHEITEN

H. SCHMIDBAUR, H.-J. FÜLLER und F.H. KÖHLER

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
 D 8000 München-2, Arcisstr. 21 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. Mai 1975)

Summary

$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ reacts with metaltrialkyls MR_3 ($\text{M} = \text{Ga, In, Tl}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) to form stable adducts of the type $[(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{P}}-\text{CH}_2-\overset{-}{\text{MR}}_3]$. Syntheses and some properties are described. ^1H and ^{13}C NMR data are reported and discussed.

Zusammenfassung

$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ reagiert mit Metalltrialkylen MR_3 ($\text{M} = \text{Ga, In, Tl}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) unter Bildung von stabilen Addukten des Typs $[(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{P}}-\text{CH}_2-\overset{-}{\text{MR}}_3]$. Die Darstellung und einige Eigenschaften werden beschrieben, sowie die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten diskutiert.

Einleitung

Bororganische [1,2] und aluminiumorganische [3] Verbindungen bilden mit Phosphor-, nicht aber mit Stickstoffyliden [4,5] eine Reihe von stabilen Addukten, denen eine interessante Betainstruktur des folgenden Typs zuzuschreiben ist, z.B. $\text{R}_3\overset{+}{\text{P}}-\text{CH}_2-\overset{-}{\text{BR}}_3$ und $\text{R}_3\overset{+}{\text{P}}-\text{CH}_2-\overset{-}{\text{AlR}}_3$ ($\text{R} = \text{H, Alkyl, Aryl}$). In diesen zwitterionischen Verbindungen ist demnach ein Onium-Kation über eine Methylenbrücke mit einem Boranat- oder Alanat-anion verknüpft. Entsprechende Verbindungen der schweren Metalle der III. Gruppe waren bislang mit Ausnahme der erst kürzlich beschriebenen cyclischen Ylidkomplexe von Ga, In und Tl noch nicht bekannt [6]. Die Eigenschaften solcher Substanzen waren aber deshalb von Interesse, weil Onium-Zentren allgemein auf Metall-Kohlenstoff-Bindungen stark stabilisierend wirken [7] und somit auch Schwermetallalkyle mit ylidischen Liganden besonders beständig sein sollten.

Ergebnisse

Die Umsetzungen von Trimethylphosphonium-methylid [8] mit Trimethylgallium, -indium und -thallium oder ihren Ätheraten liefern in einem inerten Lösungsmittel rasch und quantitativ die erwarteten Verbindungen I-IV, deren Eigenschaften in Tab. 1 zusammengestellt sind. Die Substanzen erweisen sich als hochreaktive, aber thermisch beständige Materialien, die in Benzol als Monomere löslich sind.

Die Triäthylgalliumverbindung IIa ist eine destillierbare Flüssigkeit. Es ist bemerkenswert, dass das Thalliumorganyl IV noch weit über 100°C stabil ist, während die bisher beschriebenen Tetraalkylthallate TlR_4^- sich als thermisch recht labil erwiesen haben [9]. Darin zeigt sich erneut [7] der Einfluss des $\overset{+}{\text{P}}$ -Zentrums auf benachbarte Organometalleinheiten.

Dieser Einfluss geht auch aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten hervor, die in Tab. 2 aufgeführt sind. Neben dem Onium-zentrum wirkt auf die besonders interessierende CH_2 -Brücke das Metallatzentrum. Folglich erwartet man für diese Gruppe $\delta(^1\text{H})$ - und $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte, die zwischen denen von $-\text{P}(\text{CH}_3)_3$ und $-\text{M}(\text{CH}_3)_3$ liegen. Die empfindlichere ^{13}C -Sonde bestätigt diese Erwartungen besonders gut. Bei Variation des Metallats ändern sich $\delta(\text{H}_2\text{C})$ und das zugehörige $^1J(\text{PC})$: Mit abnehmender Akzeptorstärke des Metalls ($\text{Ga} > \text{In} > \text{Tl}$) wird das Signal in der Reihe II-IV nach höherem Feld verschoben, die Kopplungskonstante nummt zu. Diese Zunahme ist vergleichsweise klein, weil die betrachtete Bindung durch eine weitere von M getrennt ist. Die $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe ist zwei Bindungen von M entfernt; dementsprechend ist hier $^1J(\text{PC})$ innerhalb der Messgenauigkeit konstant, auch $\delta(\text{H}_3\text{CP})$ ändert sich kaum.

Der Vergleich von $^1J(\text{H}_3\text{CP})$ und $^1J(\text{H}_2\text{CP})$ zeigt, dass in I-IV anders als im freien Ylid [10,11], $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$, die vier C-Atome einen ähnlichen Bindungszustand aufweisen (sp^3 an C und P); die $\text{P}-\text{CH}_2$ -Bindung ist etwas stärker polarisiert als die restlichen $\text{P}-\text{C}$ -Bindungen. Die letztere Folgerung gründet sich auf zahlreiche Ergebnisse über $^1J(\text{CH})$ and $\text{X}(\text{CH}_3)_y$ -Verbindungen [12].

Das ^{13}C -Spektrum der Thalliumverbindung IV vermittelt einen besonders informativen Einblick in die Bindungsverhältnisse (Fig. 1). Es vereinigt die Extremwerte uns bekannter, bisher gemessener $^1J(\text{Tl}-\text{C})$ -Werte. Wir gehen davon

TABELLE 1

Nr.	Formel	Schmp. (Sdp.) (°C)	Mol.-masse (Gef. (ber.))	% C (Gef. (ber.))	% H (Gef. (ber.))
I	$(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ [31]	62	157 (162.2)	52.09 (51.84)	12.41 (12.43)
II	$(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$	66-67	— (204.9)	39.3 (41.02)	9.72 (9.76)
III	$(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{In}(\text{CH}_3)_3$	69-70	246 (250.0)	32.3 (33.63)	7.94 (8.06)
IV	$(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$	53-54	— (339.6)	23.9 (24.76)	5.83 (5.93)
IIa	$(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	(128-130/0.1)	— (247.0)	48.7 (48.63)	10.58 (10.61)

TABELLE 2
 ^1H - UND ^{13}C -NMR-DATEN

Kern		I [3]	II	III	IV
$^1\text{H}^a$	$\delta(\text{H}_3\text{CP})$	0 39,d	0.40,d	0.38,d	0.57,d
	$\delta(\text{H}_2\text{C})$	-0.42,d	-0.41,d	-0.30,d	0.30,dd
	$\delta(\text{H}_3\text{CM})$	-1.04,s	-0 74,s	-0.37,s	0.45,d
	$^2J(\text{H}_3\text{CP})$	13.0	13.0	13.2	13.4
	$^2J(\text{H}_2\text{CP})$	17.0	15.5	13.8	10.6
	$^2J(\text{H}_3\text{CTI})$	—	—	—	267
	$^2J(\text{H}_2\text{CTI})$	—	—	—	101
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^b$	$\delta(\text{H}_3\text{CP})$	—	13.2,d	12.5,d	13.0,d
	$\delta(\text{H}_2\text{C})$	—	5.1,d	-0.8,d	-2.25,dd
	$\delta(\text{H}_3\text{CM})$	—	-3 0,s	-8.1,s	1.62,d
	$^1J(\text{H}_3\text{CP})$	—	55.9	56.2	56 2
	$^1J(\text{H}_2\text{CP})$	—	33.8	36.6	41.6
	$^1J(\text{H}_3\text{CTI})$	—	—	—	2155
	$^1J(\text{H}_2\text{CTI})$	—	—	—	352

^aIn Benzol bei 30°C, rel. C_6H_6 und umgerechnet auf rel. TMS. ^bIn Toluol- d_8 , rel. $\text{C}_5\text{D}_5\text{CD}_3$, umgerechnet auf rel. TMS. J -Werte mit dig. Genauigkeit ± 2.5 Hz.

aus, dass für M näherungsweise ein sp^3 -Hydrid vorliegt und schliessen aus dem sehr kleinen $^1J(\text{Ti}-\text{C})$ von 351 Hz auf eine besonders stark polarisierte $\text{M}-\text{CH}_2$ -Bindung.

Die gleiche Sonderstellung findet sich bei den Bleiverbindungen innerhalb der isoelektronischen Reihe [13] der Heterosilylmethylene [14] $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{M}(\text{CH}_3)_3$, ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$).

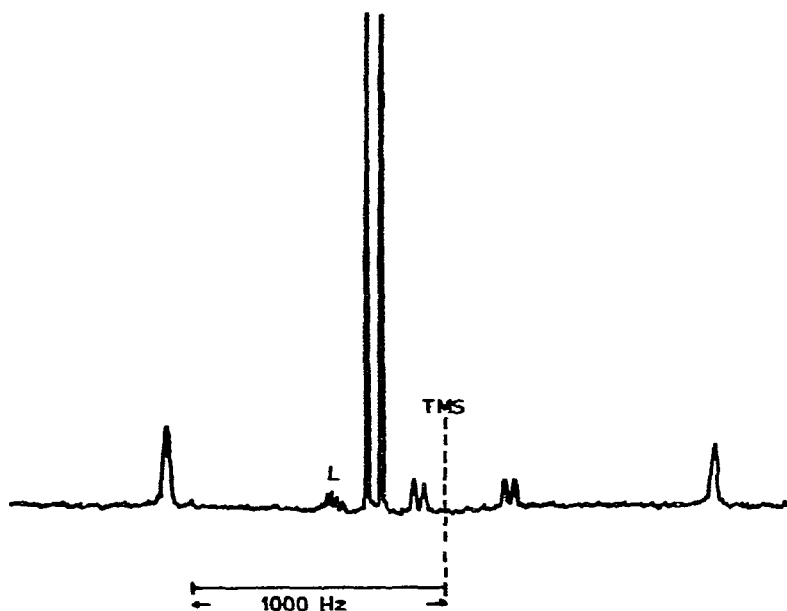


Fig. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{Ti}(\text{CH}_3)_3$, 22.63 MHz. (^1H -breitbandentkoppelt. L = Lösungsmittel (Toluol- d_8)

Versuche zur Darstellung von 2/1-Komplexen des Ylids mit den Metallalkylen, in denen das Metallatom pentakoordiniert sein sollte, sind ausnahmslos ergebnislos geblieben. Die Tatsache, dass z.B. Indium in einigen Metallorganyleen durchaus fünf oder mehr Substituenten zu binden vermag, hätte vor allem für dieses Element eine Beziehung zu zwei Yliden erwarten lassen: $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{-In}(\text{CH}_3)_3\text{-CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3$. Dies scheint jedoch nicht verifizierbar.

Experimentelles

Trimethyl-trimethylphosphoniummethylid-gallium, $\text{Me}_3\bar{\text{Ga}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{P}}\text{Me}_3$, (II)

2.20 g Trimethylgallium-ätherat (11.68 mmol) werden mit 5 ml Äther verdünnt und bei -30°C langsam mit einer Lösung von 1.052 g Trimethylmethylenphosphoran (11.70 mmol) in 10 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung 2 Std. gerührt; man lässt dabei auf Raumtemperatur kommen. Nach Einengen der Lösung kristallisiert das Produkt beim Abkühlen aus. Die Kristalle werden bei -70°C gefrittet und mit kaltem Pentan gewaschen. Ausbeute: 1.97 g (83%). Schmp. $66\text{-}67^\circ\text{C}$, farblose, luftempfindliche Nadeln. Die Substanz ist im Vakuum unzersetzt destillierbar, Sdp: $120\text{-}122^\circ\text{C}/0.1$ Torr. [Gef.: C, 39.30; H, 9.72. $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{GaP}$ (204.9) ber.: C, 41.02; H, 9.76%.]

Triäthyl-trimethylphosphoniummethylid-gallium, $\text{Et}_3\bar{\text{Ga}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{P}}\text{Me}_3$, (IIa)

Wie bei II beschrieben, entsteht aus 1.33 g Triäthylgallium (8.50 mmol) und 0.765 g Trimethylmethylenphosphoran (8.50 mmol) in 20 ml Äther der Komplex IIa. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der flüssige Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute: 1.83 g (87%); Sdp: $128\text{-}130^\circ\text{C}/0.1$ Torr, farblose, viskose Flüssigkeit. [Gef.: C, 48.70; H, 10.58. $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{GaP}$ (247.0) ber.: C, 48.63; H, 10.61%.]

Trimethyl-trimethylphosphoniummethylid-indium, $\text{Me}_3\bar{\text{In}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{P}}\text{Me}_3$, (III)

Wie bei II beschrieben, reagieren 3.68 g Trimethylindium (23.0 mmol) mit 2.07 g Trimethylmethylenphosphoran (23.0 mmol) in 30 ml Äther unter Bildung von III. Ausbeute: 4.48 g (78%) Schmp. $69\text{-}70^\circ\text{C}$, farblose, luftempfindliche Kristalle. [Gef.: C, 32.30; H, 7.94. $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{InP}$ (250.0) ber.: C, 33.63; H, 8.06%.] Mol. Masse 246 (kryoskopisch in Benzol).

Ein Ansatz von 1.40 g Trimethylindium (8.75 mmol) und 1.60 g $(\text{CH}_3)_3\text{P-CH}_2$ (17.8 mmol) in 20 ml Äther liefert nach 24 Stunden 2.01 g III (92%). Es findet sich kein Hinweis auf höherkoordiniertes Indium.

Trimethyl-trimethylphosphoniummethylid-thallium, $\text{Me}_3\bar{\text{Tl}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{P}}\text{Me}_3$, (IV)

Wie bei II beschrieben, entsteht aus 3.50 g Trimethylthallium (14.05 mmol) und 1.27 g Trimethylmethylenphosphoran (14.10 mmol) in 20 ml Äther 4.05 g IV (85%). Schmp. $53\text{-}54^\circ\text{C}$, farblose, nadelförmige Kristalle, hygroskopisch und hydrolyseempfindlich. [Gef.: C, 23.90; H, 5.83. $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{Ptl}$ (339.6) ber.: C, 24.76; H, 5.93%.]

II, III und IV lösen sich sehr gut in Äther, Benzol und Toluol. Wegen der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Reagenzien sowie der Produkte wurden sämtliche Arbeiten in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Dank

Wir danken den Farbwerken Hoechst AG, Werk Knapsack, für die Unterstützung durch Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 M.F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 3480 und **83** (1961) 367.
- 2 D. Seyferth und S.O. Grim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 1613; S.O. Grim und D. Seyferth, *Chem. Ind. (London)*, (1959) 849; D. Seyferth, S.O. Grim und T.O. Read, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82** (1960) 1510; D. Seyferth, *Angew. Chem*, **72** (1960) 36.
- 3 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, **101** (1968) 595.
- 4 W.K. Musker und R.R. Stevens, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 255; *Tetrahedron Lett.*, **11** (1967) 995.
- 5 F. Bickelhaupt und J.W.F.R. Barnick, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **87** (1968) 188.
- 6 H. Schmidbaur und H.J. Füller, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 3674.
- 7 H. Schmidbaur, *Accounts Chem. Res.*, **8** (1975) 62.
- 8 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, **101** (1968) 595, 605.
- 9 G.E. Coates und K. Wade, *Organometallic Compounds*, Methuen, London, Vol. I, 1967, 363.
- 10 H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzow, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 1251.
- 11 K. Hildenbrand und H. Dreeskamp, *Z. Naturforsch. Sect. B*, **28** (1973) 226.
- 12 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York/London, 1972, Kap. 10.
- 13 H. Schmidbaur, in F.G.A. Stone, R. West (Herausg.), *Advances Organometal. Chem.*, Acad. Press, New York, Vol. IX, 1970, 260.
- 14 H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **97** (1964) 270.