

EINE VERBINDUNG MIT CYCLISCHEM ALUMASILAZAN-KATION UND TETRAMETHYLINDANAT-ANION

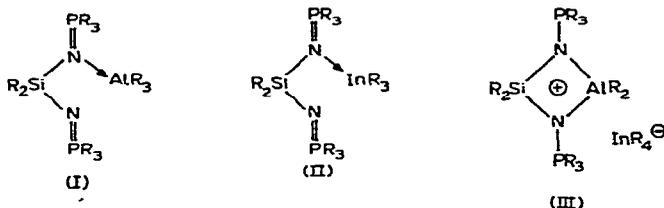
WERNER WOLFSBERGER UND HUBERT SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 25. September 1970)

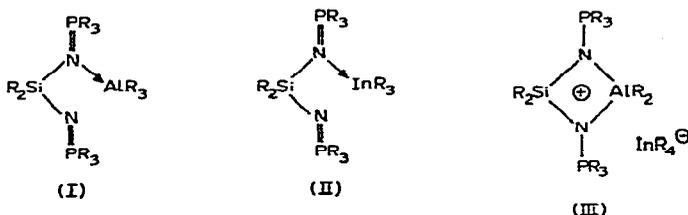
SUMMARY

The reaction of compounds of type I with trimethylindium and of type II with trimethylaluminium leads to products, consisting of a four-membered ring cation III and a tetramethylindanate anion.



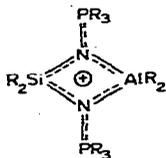
ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von Verbindungen des Typs I mit Trimethylindium bzw. des Typs II mit Trimethylaluminium führt zu kationischen Vierringsystemen III und Tetramethylindanat-Anionen.



EINLEITUNG

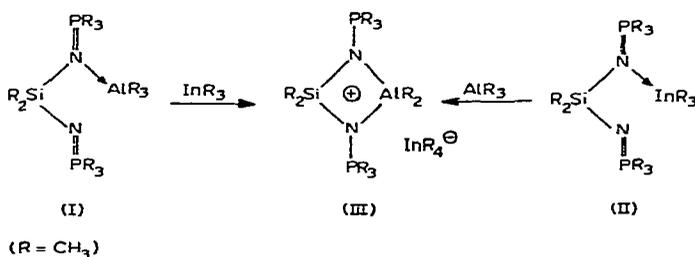
In früheren Arbeiten über isoelektronische kleine Ringverbindungen¹ wurden u.a. Substanzen erhalten, in denen Kationen mit viergliedrigem Alumasilazanringssystem vorkommen. (Auch entsprechende galliumhaltige Vertreter sind bekannt²):



Wir berichten jetzt kurz über Salze dieses Kation-typs mit Tetramethylindanat-Gegenion, die nach dem schon früher angewendeten Syntheseverfahren erhalten werden konnten. Abgesehen von dem erst kürzlich beschriebenen Lithium-tetramethylindanat^{3,4} sind dies die ersten echt ionischen Tetraalkylindanate. Die geringe Bildungstendenz dieser Anionen lässt entsprechende Syntheseveruche in anderen Fällen regelmässig zu anderen Produkten hin verlaufen⁵.

ERGEBNISSE

Die Umsetzungen der 1/1-Komplexe von Bis[(trimethylphosphin)imino]-dimethylsilan⁶ und Trimethyl-aluminium oder -indium⁷ [(I), (II)] mit Trimethylindium bzw. -aluminium-ätherat liefern in rascher Reaktion das gleiche Produkt (III), in dem eine kationische $(\text{CH}_3)_2\text{Al}$ -Struktureinheit die NSiN-Brücke zum Vierring schliesst, während das $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ das Methylanion zum $(\text{CH}_3)_4\text{In}^-$ komplexiert. In entsprechender Weise wird auch der $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ -Komplex der unsymmetrisch substituierten Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ durch $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ in ein ionisch gebautes Produkt (IV) überführt. Die hohe Bildungstendenz des Vierring-Kations erzwingt in beiden Fällen einen Reaktionsverlauf unter Inkaufnahme des Indanat-Anions.



Der Strukturvorschlag stützt sich auf analytische Daten, auf das Löslichkeitsverhalten sowie auf NMR- und IR-spektroskopische Befunde. Für letztere liegt umfangreiches Vergleichsmaterial vor²⁻⁵.

EXPERIMENTELLES

Alle Arbeiten wurden unter einer trockenen Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Reaktionen

(a) (III) aus (I). (I) (1.18 g, 3.8 mMol) wird in 10 ml Benzol gelöst und langsam 0.84 g Trimethylindium-ätherat der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot 0.8 \text{ O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

(3.8 mMol) zugetropft. Unter leichter Erwärmung treten zwei flüssige Phasen auf, deren schwerere aus (III), behaftet mit Benzol und Äther, besteht. Beim Abziehen des Lösungsmittels und des Äthers i. Vak. erhält man ein festes Rohprodukt, das nach dem Waschen mit Benzol/Petroläther und nochmaligem Trocknen i. Vak. 1.63 g (III) (3.45 mMol; Ausbeute 91%) ergibt. Schmp. 105–107° (Zers.). (Gef.: C, 35.10; H, 8.82; N, 5.81; Gesamtmetall*, 29.90. $(C_{10}H_{30}AlN_2P_2Si)^+C_4H_{12}In^-$ ber.: C, 35.75; H, 9.00; N, 5.96; Gesamtmetall; 30.15%.)

(b) (III) aus (II). In gleicher Weise entsteht (III) aus 1.43 g (II) (3.6 mMol) und 0.53 g Trimethylaluminium-ätherat (3.6 mMol) in 92%-iger Ausbeute.

(c). (IV)**. Das Salz (IV) wird unter den beschriebenen Versuchsbedingungen gebildet aus 1.52 g des $(CH_3)_3P=N-Si(CH_3)_2-N=P(CH_3)_2C_2H_5 \cdot Al(CH_3)_3$ (3.7 mMol) und 0.55 g $(CH_3)_3In \cdot 0.8 O(C_2H_5)_2$ (3.7 mMol). (Ausbeute 95%). Schmp. 119–121° (Zers.). (Gef.: C, 36.50; H, 9.08; N, 5.43; Gesamtmetall*, 29.90. $(C_{11}H_{32}AlN_2P_2Si)^+C_4H_{12}In^-$ ber.: C, 37.20; H, 9.16; N, 5.78; Gesamtmetall, 29.28%.)

Die Verbindungen (III) und (IV) sind praktisch unlöslich in wenig polaren Lösungsmitteln wie Petroläther, Cyclohexan, Benzol, Diäthyläther und Tetrachlorkohlenstoff. In Methylenchlorid werden klare Lösungen erhalten, die vermutlich Ionenpaare enthalten.

SPEKTREN

¹H-NMR-Spektren

¹H-NMR (CH₂Cl₂, TMS ext., 60 MHz, negative Vorzeichen für niedrige Feldstärken, alle Werte in Hz):

(III): $\delta(CH_3Al)$ +38.5; (s, 6H) $\delta(CH_3In)$ +45; (s, 12H) $\delta(CH_3Si)$ -31 (s, 6H); $\delta(CH_3P)$ -107.5 (A₉XX'A'₉-m, 18H, scheinbare Kopplung "J(HCP)" 13.05).

(IV): $\delta(CH_3Al)$ +39.5 (s, 6H); $\delta(CH_3In)$ +49 (s, 12H); $\delta(CH_3Si)$ -31 (s, 6H); $\delta[(CH_3)_3P]$ -107.5 [d, 9H, "J(HCP)" 13.35]; $\delta[(CH_3)_2P]$ -105 [d, 6H, "J(HCP)" 12.8].

Das A₃B₂X-System der Äthylgruppe ist von den beiden abhängigen scheinbaren Dubletts der phosphorständigen Methylgruppen verdeckt und ist nicht exakt auswertbar.

IR-Spektren

In den IR-Spektren interessieren vor allem die charakteristischen Banden des In(CH₃)₄-Anions, die bisher noch nicht angegeben worden sind. Wir haben aus den bandenreichen Spektren die folgenden Absorptionen ausgewählt, von denen wir glauben, dass sie den Valenz- und Deformationsschwingungen dieser Struktureinheit zuzuordnen sind. Wegen teilweiser Überlagerung ist diese Entscheidung nicht zweifelsfrei. Der Vergleich mit den Werten der isoelektronischen Teilchen Sb(CH₃)₄⁺ und Sn(CH₃)₄ lässt jedoch eine sinnvolle Abstufung erkennen (Tabelle 1). Dazu kommen starke Banden bei 1108 (III) bzw. 1120 cm⁻¹ (IV), die der P=N-Valenzschwingung zugeschrieben werden müssen, und weniger charakteristische Absorptionen für die übrigen Teile des viergliedrigen Ringsystems.

* Komplexometrisch.

** Die Nomenklatur für die Kationen stellt ein unbewältigtes Problem dar.

TABELLE 1

IR-SPEKTREN (cm^{-1})

Zuordnung	$\text{In}(\text{CH}_3)_4^{\text{e}}$		$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	$\text{Sb}(\text{CH}_3)_4^{\text{e a}}$
	(III)	(IV)		
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1091	1092	1191	1227/1206
$\rho(\text{CH}_3)$	670	674	768	860
$\nu_{\text{as}}(\text{MC}_4)$	465	462	529	572/565
$\nu_s(\text{MC}_4)$			508(R)	537(R)

^a Werte für $(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+ \text{N}_3^-$, siehe ref. 8.

LITERATUR

- 1 H. SCHMIDBAUR, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 9, Academic Press, New York, 1970, im Druck; H. SCHMIDBAUR, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 13 (1969) 167.
- 2 H. SCHMIDBAUR, W. WOLFSBERGER UND K. SCHWIRTEN, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 556.
- 3 H. C. CLARK UND A. L. PICKARD, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 61.
- 4 J. P. OLIVER UND C. A. WILKIE, unveröffentlicht, zitiert bei *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 8, 1970, S. 167.
- 5 W. WOLFSBERGER, Dissertation, Universität Würzburg, 1968.
- 6 H. SCHMIDBAUR UND W. WOLFSBERGER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 1664.
- 7 H. SCHMIDBAUR UND W. WOLFSBERGER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 448.
- 8 H. SCHMIDBAUR, S. CRADOCK UND K. H. MITSCHKE, unveröffentlicht.

J. Organometal. Chem., 27 (1971) 181–184