

THALLIUM(I)- UND DIMETHYLTHALLIUM(III)-DIPHENYLPHOSPHINIT

B. WALTHER

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle (S) (DDR)

(Eingegangen den 6. Dezember 1971)

SUMMARY

Diphenylphosphine oxide reacts with thallium(I) ethoxide and dimethylthallium dimethylamide or trimethylthallium to give thallium(I) diphenylphosphinite or dimethylthallium diphenylphosphinite.

Intermolecular reactions of these compounds result in the formation of dimeric or tetrameric molecules.

ZUSAMMENFASSUNG

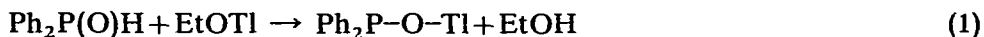
Diphenylphosphin-oxid reagiert mit Thallium(I)-äthylat sowie Dimethylthallium-dimethylamid oder Trimethylthallium zu Thallium(I)-diphenylphosphinit bzw. Dimethylthallium-diphenylphosphinit. Durch intermolekulare Wechselwirkung resultieren für diese Verbindungen tetramere oder dimere Moleküle.

EINLEITUNG

Bisherige Untersuchungen an Metall- und Organometallderivaten sekundärer Phosphinoxide beweisen für diese Verbindungen die Phosphinigsäureester-Struktur R_2P-OM ($M = Li, Na, K, Rb, Cs^1, Ag^2$) bzw. $(R_2P-O)_nMR'_{4-n}$ ($M = Si, Ge, Sn^3$) und schliessen das Vorliegen isomerer metall- oder organometall-substituierter tertiärer Phosphinoxide aus. In Fortführung dieser Arbeit soll im folgenden über Synthese und Struktur von Thallium(I)- und Dimethylthallium(III)-diphenylphosphinit berichtet werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

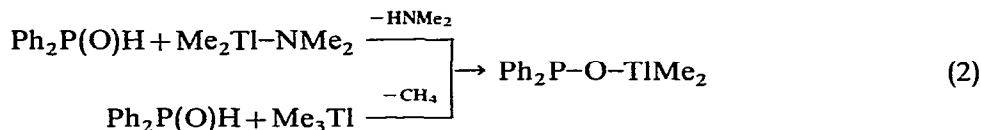
Thallium(I)-diphenylphosphinit (I) bildet sich bei Raumtemperatur praktisch quantitativ gemäss Gl. (1) aus Diphenylphosphinoxid und Thallium(I)-äthylat in einem Benzol/Diäthyläther-Gemisch.



Ein analoger Versuch mit Di-n-butylphosphin-oxid führt dagegen unter Reduktion des Tl^I zur Abscheidung von elementarem Thallium. Für den spektroskopischen

Vergleich synthetisierten wir auf analoge Weise in Äther aus Triphenylsilanol und Thallium-äthylat farblores Thallium(I)-triphenylsilanolat(II) [Schmp. (Zers.) 224–6°].

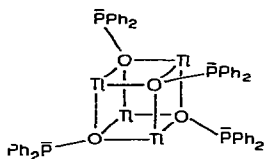
Dimethylthallium-diphenylphosphinit (III) ist durch Reaktion von Diphenylphosphin-oxid mit Dimethylthallium-dimethylamid^{4,5} oder Trimethylthallium in benzolischer Lösung entsprechend Gl. (2) zugänglich.



(I) ist eine kristalline, intensiv goldgelbe, licht- und luftempfindliche Substanz, die in Benzol etwas, in Äther jedoch schwerlöslich ist. In anderen Lösungsmitteln tritt Zersetzung unter Tl-Abscheidung ein. Durch Zugabe von Äther lässt sich (I) aus einer gesättigten Benzollösung (unter hohen Verlusten) in grossen, gut ausgebildeten Kristallen erhalten, während eine Reinigung durch Hochvakuumsublimation infolge Zersetzung nicht möglich ist. (I) ist unter Lichtausschluss und in der Kälte mehrere Wochen haltbar. (III) ist kristallin, farblos, luftempfindlich, in Benzol, Toluol und Tetrahydrofuran gut, in Äther jedoch schwerlöslich und lässt sich analog (I) nicht sublimieren. Durch Oxidation von (III) mit Luftsauerstoff in heissem Toluol lässt sich Dimethylthallium-diphenylphosphinat (IV) als farblose, kristalline Substanz darstellen. Hydrophobes (I) bzw. (III) wird von Wasser langsam nach Gl. (3) zu Diphenylphosphin-oxid und Thallium-hydroxyd bzw. Dimethylthallium-hydroxyd hydrolysiert. TlOH und Me₂TlOH lassen sich acidimetrisch titrieren.



Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol liefern für (I) in dem erfassbaren Konzentrationsbereich ein bis auf den vierfachen Wert des Formelgewichtes ansteigendes Molekulargewicht (s. Tabelle 1), so dass für diese Verbindung bei hohen Konzentrationen eine Cuban-Struktur gemäss (A) zu diskutieren ist. Die



(A)

Natur der Assoziat mit niederem Molekulargewicht bleibt ungeklärt. Cuban-Strukturen wurden spektroskopisch bzw. durch Röntgenstrukturanalyse für die Thallium(I)-alkoholate^{6,7} und das Thallium(I)-trimethylsilanolat⁸ gesichert.

Für den Festzustand folgt die Cuban-Struktur von (I) aus dem Infrarotspektrum (s. experimentellen Teil).

Auf Grund einer von Maroni und Spiro⁶ angegebenen Normalschwingungsanalyse der Gruppe Tl₄(OC)₄ sind in dem bis 200 cm⁻¹ vermessenen Spektrum ausser den auf die PPh₂- (bzw. Ph₃Si)-Gruppe zurückzuführenden Schwingungen, drei Banden zu erwarten, von denen eine der Valenzschwingung der P-O (bzw. Si-O)-Bindung und zwei den Schwingungen des Tl₄O₄-Gerüsts zuzuordnen sind.

TABELLE 1

MOLEKULARGEWICHTE VON (I)

<i>g/l Benzol</i>	<i>Mittleres Mol.-Gew.</i>
2.5280	920
6.2568	934
8.5090	1101
11.5960	1684

TABELLE 2

MASSENSPEKTRUM VON (I)

<i>m/e</i>	<i>Zuordnung</i>	<i>Rel. Int. (%)</i>
386	Ph ₄ P ₂ O ⁺	62
370	Ph ₄ P ₂ ⁺	67
262	Ph ₃ P ⁺ ?	60
217	Ph ₂ PO ₂ ⁺	29
201	Ph ₂ PO ⁺	100
199	(C ₆ H ₄) ₂ PO ⁺	13
185	Ph ₂ P ⁺	29
183	(C ₆ H ₄) ₂ P ⁺	56
154	Ph ₂ ⁺	6
77	Ph ⁺	4

Die Separation der Schwingungen der PPh₂-Gruppe basiert insbesondere auf Untersuchungen der Schwingungsspektren von Ph₂PH und Ph₂PCl^{9,10}. Im Spektrum von (I) und (II) sind sehr intensive und breite Banden bei 955 bzw. 1100 cm⁻¹ der P-O- bzw. Si-O-Schwingung zuzuordnen, obwohl eine Beteiligung von Phenylschwingungen hier nicht auszuschliessen ist. Die Schwingungen der Tl₄O₄-Gruppe treten als starke Banden im Spektrum von (I) bei 481 und 295, im Falle von (II) bei 486 und 290 cm⁻¹ auf.

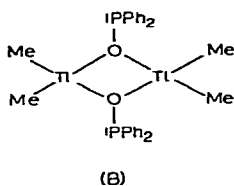
Im Massenspektrum (Varian CH 8, 70 eV, 20°) von (I) beobachtet man keine Thallium-enthaltenden Bruchstücke, sondern nur die der Diphenylphosphinit-Reste (s. Tabelle 2).

Überraschend ist die intensiv gelbe Farbe des Thallium-diphenylphosphinit, die auf den bereits im sichtbaren Teil des Spektrums beginnenden Anstieg einer Bande, deren Maximum bei 307 nm liegt, zurückzuführen ist. Diese Bande entspricht dem *n*→*π**-Übergang des freien Elektronenpaares am P-Atom in die tiefsten anti-bindenden Molekülorbitale der Phenylreste, eine Zuordnung, die durch den Vergleich mit dem farblosen Thallium(I)-triphenylsilanolat (II) gestützt wird. Die Cuban-Struktur von (I) wird hierdurch insofern bestätigt, als eine Koordination über das P-Atom auszuschliessen ist.

Die gelbe Farbe von (I) lässt eine Analogie zu den intensiv farbigen Alkali-diphenylphosphiniten¹ erkennen. Generell ist anzunehmen, dass durch die Polarität der Metall-Sauerstoff-Bindung das energetische Niveau des freien Elektronenpaares am P-Atom so weit angehoben wird, dass eine Absorption im sichtbaren Spektralbereich möglich ist.

Auf Grund von Löslichkeitseigenschaften, Molekulargewichtsbestimmungen und spektroskopischen Befunden liegen im Falle des tetrameren Thallium(I)-diphenylphosphinit offensichtlich ähnliche Bindungsverhältnisse vor, wie sie von Schmidbauer und Mitarbeitern⁸ für das Methylquecksilber-trimethylsilanolat vermutet und von Dittmar und Hellner¹¹ röntgenographisch bestätigt wurden. Tetrameres (I) sollte danach eine gestörte Cuban-Struktur aufweisen, in der die vier einzelnen monomeren Thallium(I)-diphenylphosphinit-Moleküle noch erkennbar sind.

Nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen löst sich (III) in Benzol dimolekular, so dass in Analogie zu zahlreichen Diorganothalliumverbindungen, bei denen durch die Ausbildung intermolekularer Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- oder Stickstoffbrücken Dimere gebildet werden¹², Struktur (B) anzunehmen ist. Im IR-Spektrum (Nujol) erscheinen die gemäss (B) zu erwartenden Schwingungen



$\nu_{as}(\text{CTIC})$ und $\nu_s(\text{CTIC})$ als intensive Banden bei 532 bzw. 491 cm^{-1} , die $\delta(\text{CH}_3)$ als mittelstarke, breite Bande bei 797 cm^{-1} . Daneben beobachtet man in diesem Bereich Banden bei 544 (st), 507 (m), 481 (s), 462 (m) und 449 (m) cm^{-1} .

In Übereinstimmung mit der Dreibindigkeit des P-Atomes in (B) erscheint im Erwartungsbereich der P=O-Bande von 1150–1250 cm^{-1} keine Bande, während die der P–O-Bindung zuzuordnende Bande bei 942 (st) cm^{-1} auftritt.

Entsprechend treten im IR-Spektrum von Dimethylthallium-diphenylphosphinat (IV) bei 541 (sst) [$\nu_{as}(\text{CTIC})$], 492 (s) [$\nu_s(\text{CTIC})$], 815 (st, br) [$\delta(\text{CH}_3)$] und 1019 cm^{-1} (sst) [$\nu(\text{P–O})$] Banden auf. Zusätzlich erscheint ein sehr intensives Dublett bei 1132 und 1150 cm^{-1} , das den Schwingungen der P=O-Gruppen zuzuordnen ist.

Das Protonenresonanzspektrum (Varian HA 100, TMS als innerer Standard) von (III) in Tetrahydrofuran zeigt ein Dublett bei τ 9.35 [$J(\text{Tl–CH}_3)$ 366.0 Hz], das der Dimethylthallium-Gruppe, mit spin–spin-Kopplung zwischen den Methylenprotonen und den Thalliumisotopen, zuzuordnen ist.

Bemerkenswerterweise erscheinen im Massenspektrum keine Bruchstücke des Dimeren. Der höchste Peak bei 436 m/e (rel. Intensität, bezogen auf den Peak ^{205}Tl , 6%) entspricht dem Molekülpeak des Monomeren. Daneben treten charakteristische Fragmentationen des Monomeren auf, z. B. bei 235 m/e (51%) und 201 m/e (70%), die den Ionen Me_2Tl^+ und Ph_2PO^+ entsprechen.

EXPERIMENTELLES

Alle Experimente werden unter Anwendung einer geeigneten anaeroben Arbeitsmethodik¹³ ausgeführt. Lösungsmittel werden vor ihrer Verwendung jeweils über Benzophenon-natrium destilliert.

Thallium(I)-diphenylphosphinit (I)

Zu einer Lösung von 7.0 g (34.6 mMol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}^3$ in einem Gemisch aus 20 ml Benzol und 80 ml Diäthyläther werden bei Raumtemperatur langsam unter starkem Rühren 7.5 g (30.1 mMol) TlOEt^7 , gelöst in 10 ml des gleichen Lösungsmittelgemisches, getropft. Nach einer Stde. wird (I) abfiltriert, mehrmals mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 11.9 g (97.5%); (I) zersetzt sich zwischen

110 und 115° unter Schwarzfärbung (Gef.: C, 35.50; H, 2.34; P, 7.55; Tl^{*}, 50.20. C₁₂H₁₀OPTl ber.: C, 35.52; H, 2.48; P, 7.63; Tl, 50.38%). IR-Spektrum (Perkin-Elmer 621, KBr, sst=sehr stark, st=stark, m=mittel, s=schwach, Sh=Schulter, br=breit); 3054 st, 3035 st, 3008 m, 2988 m, 1945 s, br, 1875 s, br, 1805 s, br, 1765 s, br, 1577 m, 1470 st, 1427 sst, 1375 s, 1315 s, 1295 m, 1272 s, 1170 s, 1148 m, 1116 s, 1085 sst, 1064 s, Sh, 1018 s, 993 st, Sh, 955 sst, br, 895 sst, 743 st, Sh, 729 sst, 686 sst, 664 st, Sh, 613 m, 550 s, 509 sst, 481 st, 446 st, 408 m, 345 s, 295 st.

Dimethylthallium-diphenylphosphinit (III)

Eine Lösung von 4.4 g Me₂Tl-NMe₂⁵ in 30 ml Benzol wird tropfenweise mit 3.2 g Ph₂P(O)H in 40 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Nach weiteren zwei Stdn. wird des Benzol i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Benzol/Äther umkristallisiert. Ausb. 6.2 g (89.9%); Schmp. (Zers.) 163–165°. (Gef.: C, 38.41; H, 3.47; P, 6.81; Tl, 47.20; Mol.-Gew., 880.882. C₁₄H₁₆OPTl ber.: C, 38.60; H, 3.70; P, 7.11; Tl, 46.92% Mol.-Gew., 435.65.)

(III) bildet sich auch, wenn eine benzolische Lösung von 3.3 g Ph₂P(O)H zu 4.1 g Me₃Tl^{1,2} in 30 ml Benzol getropft wird. Die Aufarbeitung erfolgt analog obiger Vorschrift. Ausb. 5.4 g (75.9%).

Dimethylthallium-diphenylphosphinat (IV)

Durch eine Suspension von (III) in Toluol leitet man bei 90° 3 Stdn. einen trockenen Luftstrom. Nach dem Abkühlen wird (IV) filtriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Schmp. (Zers.) 282–285°. (Gef.: P, 6.72; Tl, 44.86. C₁₄H₁₆O₂PTl ber.: P, 6.86; Tl, 45.25%.)

DANK

Herrn Prof. Dr. K. Issleib, Halle, danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Doz. Dr. A. Zschunke, Halle, für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

LITERATUR

- 1 K. Issleib, B. Walther und E. Fluck, *Z. Chem.*, 8 (1968) 67.
- 2 B. B. Hunt und B. C. Saunders, *J. Chem. Soc.*, (1957) 2413.
- 3 K. Issleib und B. Walther, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 375.
- 4 G. E. Coates und R. A. Whitcombe, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3353.
- 5 B. Walther und K. Thiede, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) C7.
- 6 V. A. Maroni und T. G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 193.
- 7 L. F. Dahl, G. L. Davies, D. L. Wampler und R. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 357.
- 8 H. Schmidbaur, M. Bergfeld und F. Schindler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 363 (1968) 73.
- 9 H. Stenzenberger und H. Schindlbauer, *Spectrochim. Acta, Part A*, 26 (1970) 1713.
- 10 H. Schindlbauer und H. Stenzenberger, *Spectrochim. Acta, Part A*, 26 (1970) 1707.
- 11 G. Dittmar und E. Kellner, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 707; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 679.
- 12 H. Kurosawa und R. Okawara, *Organometal. Chem. Rev., Sect. A*, 6 (1970) 65; dort weitere Literaturzitate.
- 13 G. Thomas, *Chem.-Ztg., Chem. App.*, 85 (1961) 567.

* Acidimetrisch nach Hydrolyse, Gl. (3).