

Preliminary communication

**UNTERSUCHUNGEN AN DIALKYLMETALLPHOSPHOR- UND
 PHOSPHINSÄUREDERIVATEN DER ELEMENTE ALUMINIUM,
 GALLIUM, INDIUM UND THALLIUM**

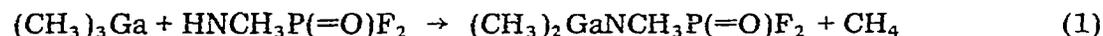
IV. DIMETHYLGALLIUM-*N*-METHYLDIFLUOROPHOSPHORSÄUREAMID

H. SCHREM und J. WEIDLEIN*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, 7000 Stuttgart-80
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 25. März 1977)

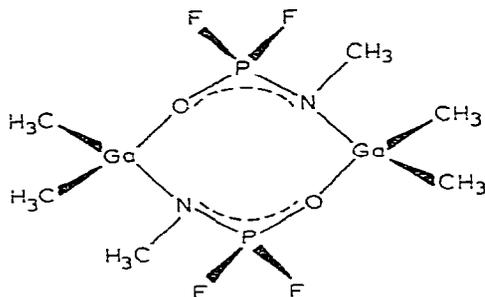
Völlig entsprechend unseren früheren Erkenntnissen [1] reagiert Galliumtrimethyl (2.0 g, 17.42 mmol, in Pentan gelöst) mit $\text{HNCH}_3\text{P}(=\text{O})\text{F}_2$ (1.88 g, 16.34 mmol, als Aufschlämmung in Pentan portionsweise unter heftigem Rühren zugegeben) unter Methanentwicklung und unter Bildung eines in Pentan, Benzol, Toluol, Cyclohexan oder Äther gut löslichen Produkts:



Die nach Entfernen des Lösungsmittels resultierende viskose und farblose Flüssigkeit kann bei 38–39°C und etwa 10^{-2} mmHg destilliert werden. Analysen und Molmassebestimmungen (kryoskopisch in Benzol oder Cyclohexan) weisen die Verbindung als dimeres Dimethylgallium-*N*-methyldifluorophosphorsäureamid aus. (Analysen: Gef.: C, 16.53; H, 4.43; Ga, 32.3; N, 6.33; P, 14.2; Molgew. 426 ± 4 . $\text{C}_3\text{H}_9\text{F}_2\text{GaNOP}$ ber.: C, 16.85; H, 4.24; Ga, 32.61; N, 6.55; P, 14.49%; Molgew. (für monomer) 213.802. Ausbeute für obigen Ansatz: 65% bez. auf $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$.) Die extrem hydrolyseempfindliche Substanz wird schon durch Spuren von Wasser zersetzt, wobei teilweise die H-acide Ausgangskomponente, teilweise auch Difluorophosphorsäure entsteht. Beide Zersetzungsprodukte sind IR-spektroskopisch zweifelsfrei nachweisbar. Auch ohne äussere Einflüsse tritt bei längerem Lagern bei Raumtemperatur partielle Zersetzung ein: neben einer Phosphorverbindung unbekannter Zusammensetzung treten beträchtliche Mengen an Dimethylgalliumfluorid auf. Diese ungewöhnliche und unerwartete "fluorierende Zersetzungsreaktion" führt bei der Umsetzung von Indiumtrimethyl gemäss Gl. 1 schon bei Temperaturen um 0°C über die zweifellos existente Zwischenstufe des Phosphorsäurederivats hinweg zu Dimethylindiumfluorid hoher analytischer Reinheit. Die dabei entstehende phosphorhaltige Verbindung scheint nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen 3–4fach assoziiert zu sein; nach Aussage des ^{31}P -NMR-Spektrums ist nur mehr ein Fluoratom an ein (sehr wahrscheinlich) vierfach koordiniertes Phosphoratom ge-

bunden. Ein 6- oder 8-gliedriges PN-Ringmolekül ist nicht auszuschliessen.

Die Kernresonanzspektren der benzolischen Lösungen frisch destillierter Proben gestatten plausible Strukturaussagen für die Dimethylgalliumverbindung. So zeigt das Protonenresonanzspektrum zwei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 2/1. Der intensivere und einfache Peak bei -0.15 ppm (bezogen auf TMS als Standard) ist den äquivalenten Galliummethylprotonen, das schwächere Dublettsignal bei $+2.32$ ppm und einer $J(\text{HCNP})$ -Kopplungskonstanten von 21 Hz ist den *N*-Methylprotonen zuzuordnen. Der Wert dieser Kopplungskonstanten wird auch im ^{31}P -NMR-Spektrum gefunden: man beobachtet hier ein Triplett mit einer chemischen Verschiebung von $+0.4$ ppm (relativ zum externen H_3PO_4 -Standard) und einer PF-Kopplung von 1027 Hz. Jede Triplettlinie ist ihrerseits zu einem Quartett mit einer Kopplungskonstanten von knapp 21 Hz aufgespalten. Schliesslich ist die PF-Kopplung von 1027 Hz noch im ^{19}F -NMR-Spektrum wiederzufinden. ($\delta -0.95$ ppm, bezogen auf CF_3COOH als externem Standard.) Diese Ergebnisse sind mit folgender Achtringstruktur für das dimere Dimethylgallium-*N*-methyldifluorophosphorsäureamid vereinbar. Hinweise auf mögliche Strukturisomere (etwa vergleichbar den homologen Carbonsäureamiden [2]) sind den Kernresonanzspektren nicht zu entnehmen.



Während die Existenz von Strukturisomeren (z.B. verschiedenartig gewellte Achtringmolekel) beim Dimethylgalliumdifluorophosphat [3] schwingungsspektroskopisch wahrscheinlich gemacht werden konnte, liefern die IR- und Ramanaten hier nur den Beweis für die Brückenfunktion des Phosphorsäurerests. Die in Tabelle 1 zusammengefassten Frequenzwerte sprechen für den Resonanzausgleich im $-\text{N}^{\cdots}\text{P}^{\cdots}\text{O}-$ Brückenbaustein, es ist aber auf Grund der strukturellen Gegebenheiten nicht möglich von einer asymmetrischen und einer symmetrischen NPO-Vibration zu sprechen. Vielmehr ist neben einer PO-Valenz, die im Vergleich zur freien Säure [4] frequenztiefer zu erwarten ist, eine PN-Schwingung im Bereich der CN- und der PF_2 -Valenzen zu suchen. Sie wird mit diesen Bewegungen sehr stark koppeln und es ist daher zweckmässigerweise von einer asymmetrischen und einer symmetrischen CNP-Valenz zu sprechen. Zwischen $800-1000\text{ cm}^{-1}$ sind somit insgesamt 4 Valenzschwingungen (ν_{as} und $\nu_{\text{s}}(\text{PF}_2)$ sowie ν_{as} und $\nu_{\text{s}}(\text{CNP})$) zu erwarten. Gleich- und Gegentaktbewegungen führen zur Verbreiterung einiger Absorptionsbanden bzw. Ramanlinien, doch ist kein Alternativverhalten zu beobachten, so dass von einer gewellten Ringanordnung geringer Symmetrie (C_2 oder geringer) auszugehen ist.

TABELLE 1

IR- UND RAMANFREQUENZEN (cm^{-1}) VON $[(\text{CH}_3)_2\text{GaNCH}_3\text{P}(=\text{O})\text{F}_2]_2$

IR (Int.)	RE (Int.)	Zuordnung
	2975 Sch,dp ^a	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3(\text{Ga}))$
2960 m	2955 m,p	$\nu_{\text{as}},\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3(\text{N}))$
2908 s-m	2910 st,p	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3(\text{Ga}))$
2840 s-m	2842 m,p	Oberton
1465 s,br	1470 s,br,dp	} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3(\text{Ga+N}))$
1442 s-m	1442 s-m,dp	
1422 ss	1425 ss,dp	} $\nu(\text{P}^{\text{---}}\text{O}-)$
1263 sst,br	1270 ss,br,tp	
1208 st	1218 st,p	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3(\text{Ga}))$
1112 st-m	1118 ss,p	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3(\text{N})) + \rho(\text{CH}_3(\text{N}))$
1075 Sch		
950 st,br	954 s,dp	$\nu_{\text{as}}(\text{CNP})$
899 st-m	900 ss,br,dp	$\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$
861 m	862 m,p	$\nu_{\text{s}}(\text{PF}_2)$
844 s,Sch	845 st-m,p	$\nu_{\text{s}}(\text{CNP})$
738 st-m,br		} $\rho(\text{CH}_3(\text{Ga}))$
695 s,br	695 s,br,dp	
598 m	597 m,dp	$\nu_{\text{as}}(\text{GaC}_2)$
576 s	578 ss	$\delta(\text{OPN})$
548 s-m	550 sst,p	$\nu_{\text{s}}(\text{GaC}_2)$
499 m	501 ss,p	} $\delta(\text{OPF})$
468 st-m	478 s,br,dp	
382 s-m	390 m,p	$\nu(\text{OGaN})$
375 Sch	366 Sch,dp	$\delta(\text{CNP})$
	280 st-m,p	$\delta_{\text{s}}(\text{PF}_2)$
	260 m,dp	$\delta(\text{CNP})$
	170 Sch	} $\delta(\text{GaC}_2) + \delta(\text{OGaN})$
	150 st,br	

^aAngaben in cm^{-1} für die flüssige Reinsubstanz; es bedeuten st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter, p = polarisiert und dp = depolarisiert.

Dank

Wir danken Herrn Dr. R. Schwarz von der Fa. Degussa in Hanau für die Bereitstellung von metallischem Gallium sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 B. Schaible, W. Haubold und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 403 (1974) 289.
- 2 H.-U. Schwering und J. Weidlein, Chimia, 27 (1973) 536.
- 3 B. Schaible und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 403 (1974) 301.
- 4 R.G. Cavell, T.L. Charlton und W. Sim, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 1130.