

[Boranato-bis(dimethylphosphonium-methylid)]-Komplexe der d^0 - und d^{10} -Metalle: Li, Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al und Ga

Hubert Schmidbaur* und Gerhard Müller

Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München,
D-8046 Garching, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 2. Juni 1980. Angenommen 11. Juni 1980)

Boranato-bis(dimethylphosphonium-methylide) Complexes of d^0 - and d^{10} -Metals: Li, Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al and Ga

Dehydrohalogenation and metallation of boranato-bis-trimethylphosphonium salts (**1**), using two equivalents of a lithiumalkyl in tetrahydrofuran, leads to a solvated organolithium reagent $H_2B[(CH_3)_2PCH_2]_2Li$ (**3**) which can be converted into a 1:1-complex with tetramethylethylenediamin (**4**). **3** reacts with anhydrous metal(II) halides to form spirocyclic coordination compounds of the type $H_2B[(CH_3)_2PCH_2]_2M[CH_2P(CH_3)_2]_2BH_2$ (**5-9**, $M = Be, Mg, Zn, Cd, Hg$). The reaction of $[(CH_3)_3PBH_2P(CH_3)_3]Br$ (**1**) with lithium tetramethylmetalates $Li[M(CH_3)_4]$, $M = Al, Ga$, on heating in the absence of a solvent affords the metallocycles $H_2B[(CH_3)_2PCH_2]_2M(CH_3)_2$ (**10, 11**) with evolution of methane. The products can be sublimed from the reaction mixture. The proposed structures of the new compounds, with tetrahedrally coordinated central atoms and strong covalent metal-carbon interactions, are supported by mass, IR and 1H , 7Li , ^{11}B , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectra. Compound **9** represents a rare case of a tetracoordinate organomercurial, compound **5** is the first non-ionic tetraalkylberyllate.

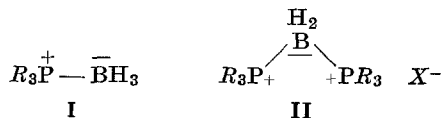
(*Keywords: Metallocycles; Organometallic compounds of d^0 and d^{10} metals; Phosphane boranes; Phosphorus Ylides; Ylide complexes*)

Einleitung

In der Chemie der Phosphanborane und der Boranato-bis-phosphoniumsalze^{1,2} (I bzw. II) existierten bis in jüngste Zeit keine Reaktionen, die einen Zugang zu C-metallierten Derivaten eröffneten. Erst die Beobachtung, daß Lithiumalkyle ausreichend basisch sind, um nicht nur Phosphane³ und Phosphanalkylene⁴, sondern auch Phosphanborane zu metallieren, erschloß das Gebiet der metallorganischen Verbindungen mit Phosphanboranen^{5,6}.

In einer vorläufigen Mitteilung⁵ und in drei Originalbeiträgen⁷⁻⁹ berichteten wir bisher über das zugrundeliegende Prinzip bzw. über

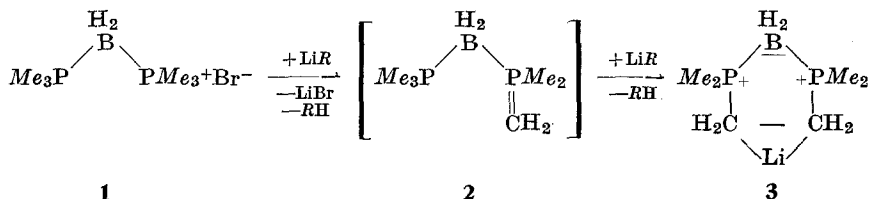
Koordinationsverbindungen mit einem typischen Nichtmetall (Bor) und den d^8 -Metallen Ni, Pd, Pt und Au. In drei Fällen wurde die Konstitution der neuartigen Komplexe durch Röntgenbeugungsanalysen gesichert (B, Ni, Au; siehe Lit.⁷⁻⁹). Diese Angaben werden nun durch eine Zusammenstellung unserer Ergebnisse über die analogen Systeme mit den im Titel genannten d^0 - und d^{10} -Elementen ergänzt. Damit kann gezeigt werden, daß die [Boranato-bis(phosphonium-methylid)]-liganden geeignet sind, mit Elementen aus fast allen Bereichen des Periodensystems stabile metallorganische Verbindungen zu bilden, die den analogen Komplexen der Doppel-ylide⁶ an Vielfalt und Variationsbreite kaum nachstehen.



Ergebnisse und Diskussion

Der Lithiumkomplex und seine Addukte

[Boranato-bis-trimethylphosphonium]-bromid (1) reagiert in Tetrahydrofuran bei -20°C mit der äquimolaren Menge *t*-Butyllithium überraschend nicht zum Ylid 2, sondern im Sinne eines 1:2-Umsatzes zur metallierten Verbindung 3. Der vorhandene Überschuß an 1 bleibt unverbraucht. Erst bei 1:2-Ansätzen kommt es entsprechend zum vollständigen Umsatz unter Aufklaren der Reaktionsmischung. Mit *n*-Butyllithium verläuft die Reaktion analog, bedarf aber geringfügig höherer Temperatur (-10 bis 0°C). Alleiniges Nebenprodukt ist LiBr, das durch Aufnehmen von 3 in Benzol leicht getrennt werden kann:

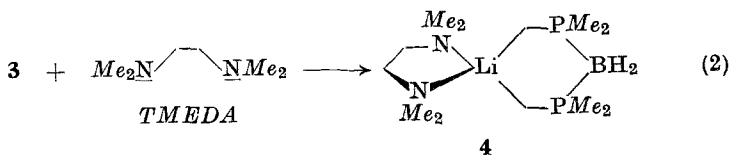


3 ist auch THF-frei erhältlich, wenn die Umsetzung in Benzol durchgeführt wird. Das entstehende Produkt verbleibt aber nach Filtration vom LiBr und Abziehen des Solvens als gelbes, zähes Öl, das ebensowenig kristallisiert wie der Rückstand der Abdestillation des

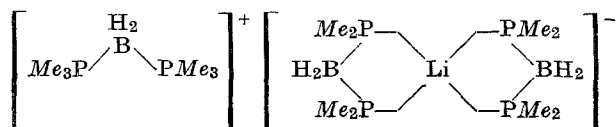
THF bei obiger Reaktion. Beide Reaktionslösungen eignen sich jedoch vorzüglich zum Einsatz in weiteren Umsetzungen, für die eine Isolierung von **3** nicht erforderlich ist. Da Reaktion (1) praktisch quantitativ verläuft, kann jeweils *in situ* weitergearbeitet werden.

Es ist wichtig darauf hinzuweisen, daß auch eine Komproportionierungsreaktion nach $1 + 3 \rightarrow 2 \times 2 + \text{LiBr}$ keinen Zugang zu **2** eröffnet. Die Komponenten bleiben unumgesetzt.

3 kann mit Tetramethylethyldiamin (*TMEDA*) in ein *THF*-freies 1:1-Addukt **4** umgewandelt werden, das aus Toluol oder Diethylether bei 78 °C kristallisiert. Eine völlige Abtrennung letzter Reste an LiBr gelingt jedoch nicht, da auch dessen *TMEDA*-Komplex aus den genannten Solventien erst bei tiefer Temperatur kristallisiert: $(\text{TMEDA})_2\text{Li}^+\text{Br}^-$.



Die Strukturvorschläge **3** und **4** stützen sich auf NMR- und IR-spektroskopische Daten ihrer Lösungen in Benzol (bzw. Nujol). Von **4** wurde zusätzlich ein ^7Li -Breitlinien-NMR-Spektrum des Festkörpers aufgenommen. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen in beiden Fällen nur je eine Signalgruppe $\text{A}_n\text{XX}'\text{A}_n'$ bzw. AXX' für die PCH_3 - und PCH_2 -Gruppierungen, die zwei äquivalente Ligandhälften $(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2$ nachweisen. $\{^{31}\text{P}\}$ -Experimente ergeben Singulettsignale. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** enthält entsprechend nur ein 1:1:1:1-Quartettsignal zweier äquivalenter P-Atome [$J(\text{PB}) = 102,7 \text{ Hz}$]. Das ^7Li -Spektrum (siehe oben) der gleichen Verbindung weist ein breites Signal auf, dessen Halbwertsbreite ($\Delta 1/2 = 395 \text{ Hz}$) weit größer ist als jene des kürzlich gemessenen $[(\text{TMEDA})_2\text{Li}]^+ [\text{H}_3\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{PCH}(\text{CH}_3)_2\text{BH}_3]^-$ mit $\Delta 1/2 = 171 \text{ Hz}$. Damit wird für **4** eine ionische Formulierung mit $[(\text{TMEDA})_2\text{Li}]^+$ -Kation und $\text{Li}[(\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2\text{BH}_2]_2^-$ -Anionen weitgehend ausgeschlossen. Eine derartige ionogene Form scheint aber auch wegen der allgemeinen Eigenschaften (ölige Konsistenz, Benzollöslichkeit) wenig wahrscheinlich. Ein geringerer Gleichgewichtsanteil ist auch bei **3** denkbar:



Die ^1H - und ^{13}C -Resonanzen des *TMEDA* weisen auch für diesen Liganden eine symmetrische Anordnung nach. In den *IR-Spektren* sind die $\nu(\text{BH}_2)$ -, $\delta(\text{BH}_2)$ - und $\delta(\text{CH}_{3,2})\text{P}$ -Absorptionen für **3** und **4** nur wenig verschieden. Sie gleichen überdies denen der übrigen Metallkomplexe des Liganden $\text{H}_2\text{B}[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2]_2^-$, (siehe unten und Exper. Teil sowie Tab. 1).

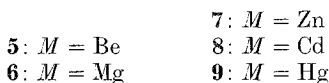
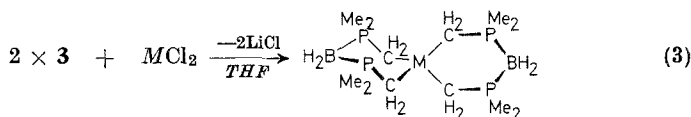
Tabelle 1. *Ausgewählte IR-Absorptionen und massenspektroskopische Daten der Komplexe 3–11*

Nr.	IR [cm ⁻¹]				MS ^a	
	νBH_2	δBH_2	δPCH_3	νPC_2	M^+	Fragmente
3	2360	1100	1285	730	—	—
	2340	1040	1270	700		
	2200					
4	2360	1100	1290		—	—
	2340	1040	1270			
5	2390	1115	1300	750	335 (67%)	172 (70%)
	2360	1030	1285	720		76 (100%)
	2210					
6	2380	1110	1300	740	350 (38%)	187 (42%)
	2350	1005	1280	720		76 (100%)
	2200					
7	2380	1110	1300	740	391 (36%)	389 (53%)
	2350	1010	1285	720	390 (23%)	228 (33%)
	2200					227 (16%)
8	2380	1110	1300	740	440 (5%)	281 (100%)
	2350	1010	1285	720		277 (4%)
	2200					247 (34%)
9	2380	1105	1295	740	528 (35%)	364 (45%)
	2350	1000	1280	710		163 (95%)
	2200					
10	2410	1110	1305	750	220 (15%)	205 (100%)
	2360	1030	1290	720		
	2200					
11	2400	1100	1305	750	262 (2,5%)	246 (100%)
	2360	1020	1290	720		
	2200					

^a *m/e* bezogen auf $1 \times ^{11}\text{B}$ und ^{64}Zn , ^{69}Ga , ^{114}Cd , ^{202}Hg ; EI-Quelle, 30 bis 120 °C.

Die Verbindungen von Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium und Quecksilber

Der Lithiumkomplex **3** erlaubt doppelte Umsetzungen mit den wasserfreien Halogeniden der zweiwertigen Metalle Be, Mg, Zn, Cd und Hg in *THF* als Lösungsmittel, die in hohen Ausbeuten Produkte der Formeln **5**—**9** ergeben:



Nicht nur die Komplexe der leichten Erdalkalimetalle (**5**, **6**), sondern auch die des Zinks und Cadmiums (**7**, **8**) sind ausreichend flüchtig um eine Reinigung durch Sublimation zu erlauben. Die außerordentlich labile Quecksilberverbindung **9** ist nur schwer zu reinigen, da sie sich auch in Lösung rasch zersetzt und nur schlecht kristallisiert. Obwohl die analysenreine Darstellung nicht völlig gelang, ist die spektroskopische Charakterisierung durchaus überzeugend. **5**—**8** sind (wie **9**) in zahlreichen inerten organischen Solventien gut löslich, und gut daraus kristallisierbar.

Von allen Verbindungen, einschließlich des Hg-Komplexes **9**, konnten jedoch in den *Massenspektren* die Molekülonen als Ionen größter Masse und in erwarteter Isotopenverteilung registriert werden, so daß ihre Molmasse gesichert ist. Wichtigstes Bruchstück ist jeweils das Ion $\text{H}_2\text{B}[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2]_2\text{M}^+$ mit nur einem Liganden.

Die *Infrarotspektren* weisen untereinander große Ähnlichkeiten auf, was ein vergleichbares Strukturprinzip nahelegt. Die Unterschiede im langwelligen Bereich gehen im wesentlichen auf die Massenunterschiede der Metalle zurück (siehe Exper. Teil). Typische Spektren von Komplexen der d⁸-Metalle wurden in einer früheren Arbeit abgebildet⁸.

Von den Verbindungen **5**—**9** wurde vor allem umfangreiches NMR-spektroskopisches Material zusammengetragen, da sich hieraus unmittelbar die einzelnen Strukturelemente ablesen lassen. Die ($s = \frac{1}{2}$)-Isotope von Cd und Hg erhöhen bei **8** und **9** die Aussagekraft. Die Daten der ¹H-, ¹¹B-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Sie bestätigen zweifelsfrei die in Gl. (3) gewählte Formulierung und weisen die Präsenz von vier äquivalenten konvalenten Metall—Kohlenstoff-Bindungen nach. Die Umklappvorgänge der sesselkonfigurierten Sechsringe⁷⁻⁹ sind auch bei -80°C auf

Tabelle 2. NMR-Daten der Komplexe 3—11

Kern	Signal	3 (C ₆ D ₆)	4 (C ₆ D ₆)	5 (C ₆ D ₆)	6 (C ₆ D ₆)	7 (C ₆ D ₆)	8 (C ₆ D ₆)	9 (C ₆ D ₆)	10 (C ₆ D ₆)	11 (C ₆ D ₆)
¹ H	δCH ₃ P, (A ₆ XX'A' ₆)	1,38	1,45	1,22	1,36	1,20	1,29	0,72	1,35	1,31
	2J(PH)	9,8	9,8	10,3	9,8	10,5	9,75	10,0	10,5	10,5
	δCH ₃ P, (A ₂ XX'A' ₂)	-0,38	-0,5	-0,13	-0,21	-0,04	0,05	-0,12	0,31	0,36
	2J(PH)	15,8	11,3	15,9	16,5	14,2	13,5	12,5	18,0	16,1
	2J(MH)	—	—	—	—	—	33,8	88,0	—	—
¹¹ B	δCH ₃ M, s	—	2,20 ^a	—	—	—	—	—	-0,29	-0,06
	δB, tt	—	—	-32,0	-30,5	-31,6	-31,8	-31,5	-32,5	-32,7
	1J(PB)	—	—	96,2	99,8	96,2	≈ 92	101,5	≈ 98	95
	1J(BH)	—	—	≈ 98	≈ 98	≈ 97	≈ 92	≈ 100	≈ 98	≈ 98
¹³ C	δCH ₃ P, (AXX')	20,6	22,1	17,1	19,4	18,65	20,1	19,1	16,3	16,3
	1J(PC)	43	39,1	41,0	43,0	41,0	43,9	44,9	42,6	44,9
	δCH ₃ P, (AXX')	1,39	0,4	8,1	1,7	2,7	1,2	6,4	br	5,0
	1J(PC)	9,8	≈ 15	br.	br.	br.	br.	26,4	br.	23,4
	1J(MC)	—	—	—	—	—	280,8	611,3	—	—
	δCH ₃ M, s	—	46,8 ^b	—	—	—	—	—	5,7, br	-3,3
³¹ P	δP, q	—	-6,8	-3,4	-4,4	-3,3	-2,3	-0,8	-4,7	-3,6
	1J(PB)	—	102,7	95,6	98,7	97,6	100,7	100,7	94,6	93,6
	2J(MP)	—	—	—	—	—	br.	97,6	—	—
⁷ Li	δLi	—	1,26 ^c	—	—	—	—	—	—	—
	Δ 1/2	—	395	—	—	—	—	—	—	—

^a M = N; δCH₂N = 2,15. ^b M = N; δCH₂N = 57,30. ^c Festkörper, 77,75 MHz, rel. wäßriger Lil-Lösung, 30 °C.

der NMR-Zeitskala so rasch, daß zwischen axialen und äquatorialen Positionen der CH_2 - und BH_2 -Wasserstoffe und der $\text{CH}_3(\text{P})$ -Gruppen nicht unterschieden werden kann (Abb. 1 und 2).

Für alle fünf Komplexe ist aus theoretischen Gründen (sp^3 -Hybride) und im Hinblick auf zahlreiches Vergleichsmaterial von einer *tetraedrischen Konfiguration der Metallzentren* auszugehen. Da magnetochemische Kriterien entfallen (d^0 , d^{10}), sollte eine Kristall-

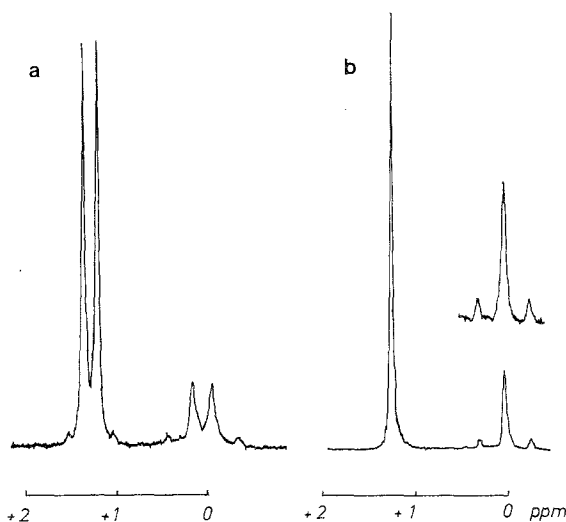


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum des Cd-Komplexes **8**; *a* gekoppelt; *b* $\{^{31}\text{P}\}$ -entkoppelt (in C_6D_6 bei 30°C)

strukturuntersuchung für einen Vertreter nachgetragen werden. Die Tetrakoordination ist für Be, Mg, Zn und Cd gängig, für Hg in dieser Form jedoch ein Novum, denn Quecksilber tritt gegenüber organischen Liganden notorisch zweibindig auf. Die Organyle HgR_2 zeigen daher überhaupt kein Akzeptorvermögen mehr. **9** ist somit neben einem weiteren Doppelylid-komplex der einzige Fall einer tetrakoordinierten quecksilberorganischen Verbindung¹⁰. Dieser Befund zeigt die außerordentliche Donorstärke des Liganden. — Das Berylliumorganyl **5** stellt den ersten Fall eines nicht-ionischen Tetraalkylberyllats dar. Seine Flüchtigkeit und thermische Beständigkeit sind bemerkenswert.

Metalloacylen mit Aluminium und Gallium

Zur Synthese analoger Komplexe von Al und Ga braucht man nicht von der Lithiumvorstufe **3** auszugehen, sondern es kann direkt das Salz

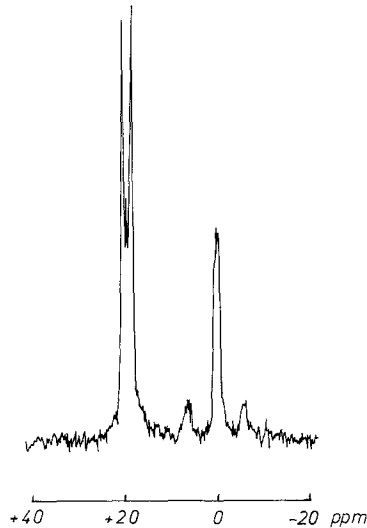
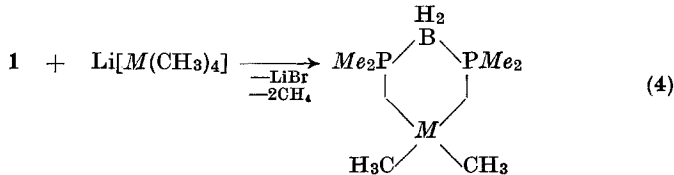


Abb. 2. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Cd-Komplexes **8** (in C_6D_6 bei 30°C)

1 benutzt werden. Letzteres reagiert mit den Lithiumtetramethylmetallaten in einer Feststoffreaktion unter Methanentwicklung direkt zu den aus dem Gemisch absublimerbaren Produkten:



10: $M = \text{Al}$

11: $M = \text{Ga}$

Als Rückstand verbleibt LiBr. **10** und **11** erstarren in der Vorlage zu prächtigen farblosen Kristallen, die bei $73,5$ bzw. 71°C schmelzen. Ihre Feuchtigkeits- und Luftempfindlichkeit ist beträchtlich, aber bei **11** schon deutlich reduziert. Die *Massenspektren* ergeben Molekülionenmuster mit hoher Intensität, die *IR-Spektren* zeigen große Ähnlichkeit mit denen der analogen Borverbindung⁷, und die *NMR-Spektren* entsprechen in allen Einzelheiten den Erwartungen (Abb. 3). Besonders überzeugend sind die Übereinstimmungen mit den Daten der verwandten Nitrido- und Methanido-bis(dimethylphosphonium-methylide),

über die bereits berichtet wurde. Dort liegt auch eine *Röntgenstrukturanalyse* einer Ga-Verbindung vor¹¹. Ihre Strukturparameter sollten denen von **10** weitgehend entsprechen, da bei einschlägigen Goldverbindungen kürzlich gezeigt werden konnte, daß die genannten drei Liganden (**A—C**) sehr ähnliche Komplexgeometrien aufspannen⁹.

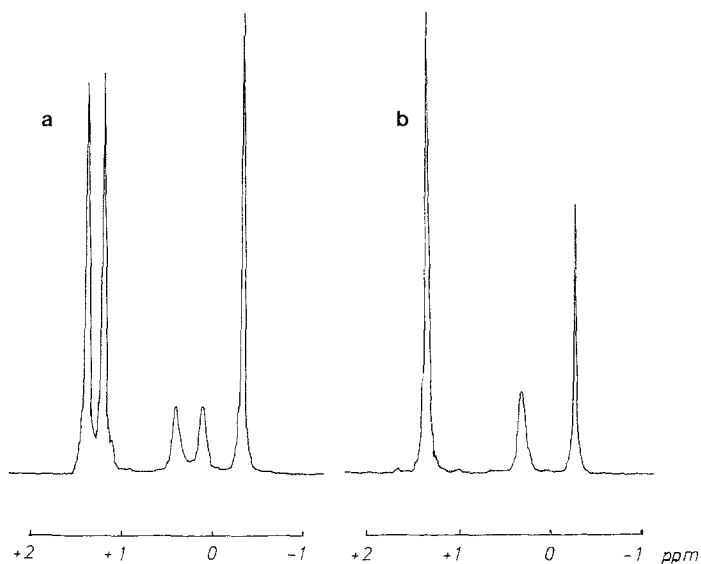
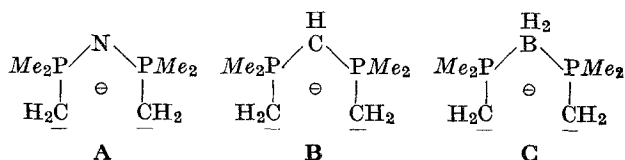


Abb. 3. ¹H-NMR-Spektrum des Al-Metalloacyclus **10**; a gekoppelt; b {³¹P}-entkoppelt; (in C₆D₆ bei 30 °C)



Mit **A** und **B** wurden auch Metalloacyclen mit den schwereren Elementen der 3. Hauptgruppe aufgebaut, und es besteht kein Zweifel, daß dies auch bei **C** möglich sein sollte. Die Ladungsalternanz der Ringsysteme sichert den Verbindungen in allen Fällen eine bevorzugte Beständigkeit.

Unsere Arbeiten wurden vom Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, unterstützt, dem *G.M.* für ein Doktoranden-Stipendium zu besonderem Dank verpflichtet ist. Herrn Dr. *P. Burkert* verdanken wir das ⁷Li-, Herrn Dr. *B. Wrackmeyer* (Universität München) die ¹¹B-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

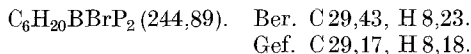
Alle Experimente wurden zum Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter einer Atmosphäre von vorgetrocknetem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

IR: Perkin-Elmer 577, MS: Varian MAT 311 A. NMR: Jeol C-60 H1 und FX 60, Bruker XL 90, WP 200 und CXP 200. Die NMR-Daten werden in ppm (δ) bzw. Hz (J) angegeben und sind auf die Standards *TMS* (^1H , ^{13}C), $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, H_3PO_4 und wäßriges LiI bezogen. In allen Fällen wurden auch Entkopplungsexperimente durchgeführt.

Boranato-bis(trimethylphosphonium)bromid 1

In eine Lösung von 9,0 g (100 mmol) Trimethylphosphanboran in 180 ml Benzol wird bei 10 °C (283 K) unter Rühren HBr eingeleitet. Langsam einsetzende Gasentwicklung, die nach etwa 2 h beendet ist, kennzeichnet die Reaktion. Verbrauch an HBr: etwa 16 g (100% Überschuß). Anschließend wird evakuiert und überschüssiges HBr zusammen mit 30–40 ml Benzol abgezogen. Die etwas getrübe Lösung wird filtriert und bei 10 °C (283 K) mit 7,6 g (100 mmol) Trimethylphosphan versetzt. Der sofort ausfallende, weiße Niederschlag wird nach weiterem Rühren über Nacht abgefrittet, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 23,9 g (97,6%).

Weißes mehrlartiges Pulver, luft- und feuchtigkeitsstabil, löslich in H_2O . Schmp. 221–222 °C (494–495 K).



Boranato-bis(dimethylphosphoniummethylido)-lithium 3

1,23 g (5 mmol) **1**, in 50 ml *THF* suspendiert, werden bei –20 °C (253 K) langsam unter Rühren mit 10 mmol *t*-Butyllithium (5,9 ml einer 1,7 *n*-Lösung in Pentan) versetzt, und die rasch aufklarende Lösung noch 1 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 30 ml Benzol aufgenommen und vom entstandenen LiBr abgefrittet. Nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein gelbliches Öl. Alternativ kann in Benzol als Lösungsmittel bei Raumtemperatur gearbeitet und direkt vom entstandenen LiBr abgefrittet werden.

Boranato-bis(dimethylphosphoniummethylido)-lithium · TMEDA

Aus 1,23 g (5 mmol) **1** und 10 mmol *t*-Butyllithium werden etwa 5 mmol **3** dargestellt und in 20 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0,7 g (5 mmol + 1 mmol Überschuß) Tetramethylethylendiamin (*TMEDA*) und Köhlen auf –78 °C (195 K) kristallisiert **4** als weißer Feststoff, löslich in Benzol, Toluol, Ether. Nach Umkristallisation aus Ether fällt **4** in Form faseriger Kristalle an, die außerhalb des Lösungsmittels rasch verwittern.

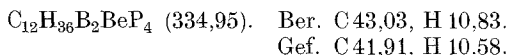
Bis[boranato-bis(dimethylphosphoniummethylido)]-Komplexe von

Be (**5**), Mg (**6**), Zn (**7**), Cd (**8**) und Hg (**9**)

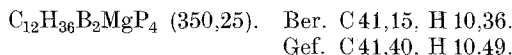
Aus den unten angegebenen Mengen **1** und der doppelt molaren Menge *t*-Butyllithium in Pentan wird eine klare Lösung von **3** in *THF* hergestellt und anschließend bei –20 °C (253 K) unter Rühren mit den angegebenen Mengen an wasserfreiem Metallsalz versetzt. Es wird 12 h weitergerührt, dann das

Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und vom LiBr filtriert. Das Produkt wird nach Abziehen des Solvens vom Filtrat durch Sublimation gereinigt (nicht bei **9**).

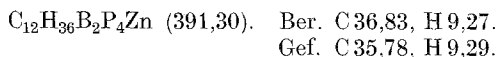
Aus 1,23 g (5 mmol) **1** und 0,2 g (2,5 mmol) *Berylliumdichlorid* entstehen 0,3 g (36%) Produkt **5**: Farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, gut löslich in *THF*, Benzol, Toluol. Schmp. 73,5 °C (346,5 K), Sublimation bei 70 °C (343 K)/10⁻⁴ Torr.



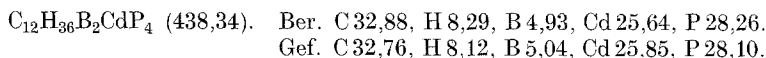
Aus 1,23 g (5 mmol) **1** und 0,24 g (2,5 mmol) *Magnesiumdichlorid* entstehen 0,38 g (43%) Produkt **6**: Farblose, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Löslichkeit wie bei **5**. Schmp. 65–67 °C (338–340 K), Sublimation bei 60 °C (333 K)/10⁻⁴ Torr.



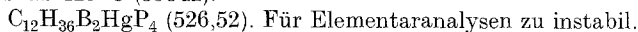
Aus 2,45 g (10 mmol) **1** und 0,68 g (5 mmol) *Zinkdichlorid* entstehen 2,7 g (69%) Produkt **7**: Farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Löslichkeit wie bei **5**. Schmp. 77 °C (350 K), Sublimation bei 70 °C (343 K)/10⁻⁴ Torr.



Aus 2,45 g (10 mmol) **1** und 0,92 g (5 mmol) *Cadmiumdichlorid* entstehen 2,84 g (65%) Produkt **8**: Farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Löslichkeit wie bei **5**. Schmp. 87 °C (360 K), Zers. ab 120 °C (493 K), (bei geringster Verunreinigung, eventuell autokatalytisch, früher), Sublimation bei 80 °C (353 K)/10⁻⁴ Torr.



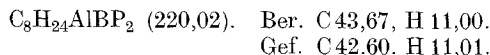
Aus 1,23 g (5 mmol) **1** und 0,68 g (2,5 mmol) *Quecksilberdichlorid* entstehen 1,1 g (88%) Rohprodukt **9**: Farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff. Löslichkeit wie bei **5**; nicht sublimierbar. Schmp. etwa 95 °C (368 K), Zers. ab 125 °C (398 K).



*Boranato[bis(dimethylphosphoniummethylido)]-Komplexe von Al (**10**) und Ga (**11**)*

Die angegebenen Mengen **1** und Li[M(CH₃)₄], M = Al, Ga, werden trocken vermischelt und bei einem Druck von 10⁻¹ Torr vorsichtig erwärmt. Während die Badtemperatur bis auf 190 °C (463 K) erhöht wird, lassen sich bei 115–120 °C (388–393 K)/10⁻¹ Torr die Produkte abdestillieren, die rasch kristallisieren.

Aus 2,1 g (8,6 mmol) **1** und 0,8 g (8,5 mmol) LiAlMe₄ erhält man so 1,7 g (91%) analysenreines **10**: Farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Löslich in CH₂Cl₂, *THF* Benzol, Toluol. Schmp. 73,5 °C (346,5 K) Zers.: > 200 °C (473 K).



Aus 2,45 g (10 mmol) **1** und 1,37 g (10 mmol) LiGaMe_4 entstehen 1,64 g (62,5%) **11**: Farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Schmp. 71 °C (344 K), Sublimation bei 40 °C (313 K) 10^{-1} Torr.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{BGaP}_2$ (262,76). Ber. C 36,57, H 9,21.

Gef. C 36,70, H 9,56.

Literatur

- ¹ *Gmelin* Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg. Werk zur 8. Aufl., Bd. 37. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 1976.
- ² *G. E. Ryschkewitsch* in *Boron Hydride Chemistry* (*E. L. Muetterties*, Hrsg.). New York: Acad. Press, 1975.
- ³ *D. J. Peterson*, *J. Organometal. Chem.* **8**, 199 (1967); *H. H. Karsch* und *H. Schmidbaur*, *Z. Naturforsch.* **32 b**, 762 (1977).
- ⁴ *G. Wittig* und *R. Polster*, *Liebigs Ann. Chem.* **599**, 1 (1956); *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*, *Chem. Ber.* **101**, 3556 (1968).
- ⁵ *H. Schmidbaur*, *G. Müller*, *U. Schubert* und *O. Orama*, *Angew. Chem.* **90**, 126 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 126 (1978).
- ⁶ *H. Schmidbaur*, *Pure & Appl. Chem.* **50**, 19 (1978); **52**, 1057 (1980); *J. Organometal. Chem. Special Volume* **200**, im Druck.
- ⁷ *H. Schmidbaur*, *H.-J. Füller*, *G. Müller* und *A. Frank*, *Chem. Ber.* **112**, 1448 (1979).
- ⁸ *G. Müller*, *U. Schubert*, *O. Orama* und *H. Schmidbaur*, *Chem. Ber.* **112**, 3302 (1979).
- ⁹ *H. Schmidbaur*, *G. Müller*, *K. C. Dash* und *B. Milewski-Mahrla*, *Chem. Ber.*, im Druck.
- ¹⁰ *H. Schmidbaur*, *O. Gasser*, *T. E. Fraser* und *E. A. V. Ebsworth*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 334.
- ¹¹ *H. Schmidbaur*, *O. Gasser*, *C. Krüger* und *J. C. Sekutowski*, *Chem. Ber.* **110**, 3517 (1977).