

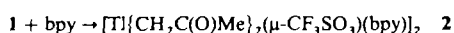
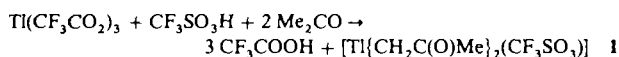
Synthese zweier Diacetylonyl-Tl^{III}-Verbindungen und Röntgenstrukturanalyse von [Tl{CH₂C(O)Me}₂(μ-CF₃SO₃)(bpy)]₂**

Von José Vicente*, José-Antonio Abad, Gabriel Cara und Peter G. Jones*

Obwohl Thallierungsreaktionen für die Organische Chemie von Interesse sind^[1], wurden solche, an denen Ketone beteiligt sind, erst kürzlich untersucht^[2]. So wurde die Synthese von Monoketonyl-Tl^{III}-Verbindungen der Zusammensetzung [Tl{CH₂C(O)R}₂]X₂ beschrieben, nicht jedoch deren Struktur. Diketonylverbindungen der Zusammensetzung [Tl{CH₂C(O)R}₂]₂[⊕] konnten ebenfalls in Lösung nachgewiesen (aber nicht isoliert) werden, jedoch stets in Begleitung der entsprechenden Monoketonylverbindungen.

Im Verlauf unserer Experimente zur Synthese von Monoaryl-Tl^{III}-Verbindungen^[3] erhielten wir Hinweise auf die Bildung von Acetylonyl(aryl)-Tl-Verbindungen; daraufhin versuchten wir, ausgehend von Tl^{III}-Salzen Acetylonylderivate zu isolieren. Wir hatten bereits Acetylonyl-Au^{III}-Komplexe durch C-H-Aktivierung von Aceton mit Phenyl-(2-phenylazo)-Au^{III}-Komplexen^[4] erhalten. Unseres Wissens wurde nur in einem Fall ein Diacetylonyl-Metall-Komplex isoliert (keine Röntgenstrukturanalyse)^[5–7]. Im folgenden berichten wir über die Synthese von zwei Diacetylonyl-Tl^{III}-Derivaten, von denen eines röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnte. Ungewöhnlicherweise sind dessen Triflat-Ionen an das Metallatom koordiniert.

Durch Zugabe von Trifluormethansulfonsäure zu einer Lösung von Thallium(III)-trifluoracetat in Aceton (1.25:1) bei Raumtemperatur bildet sich der Diacetylonylkomplex **1**^[8], der mit 2,2'-Bipyridin (bpy) zu **2**^[9] reagiert. Die sehr ähnli-



chen Festkörper-IR-Spektren der beiden Komplexe weisen Schwingungsbanden bei Wellenzahlen auf, wie sie für ν(CO), ν(CF₃) und ν(SO₃)^[8–10] erwartet werden. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen je ein Singulett (Me) und ein Dublett (CH₂); die CH₂-Gruppe koppelt mit ²⁰³Tl und ²⁰⁵Tl. Die Größe der Kopplungskonstanten ²J(Tl, H) ist mit der Annahme in Einklang, daß zwei über C-Atome mit dem Tl-Atom verbundene Acetylonylgruppen vorliegen^[2]. Beide Komplexe verhalten sich, gelöst in Aceton, wie 1:1-Elektrolyte, was vermutlich auf die Bildung der Lösungsmittelkomplexe [Tl{CH₂C(O)Me}(Me₂CO)_n](CF₃SO₃)_n und [Tl{CH₂C(O)Me}₂(bpy)(Me₂CO)_n](CF₃SO₃)_n zurückzuführen ist. Das Tl-Atom in **2** ist im Kristall verzerrt sechsfach koordiniert^[11] (Abb. 1). Die Ligandensphäre läßt sich in drei Gruppen aufteilen: 1) Die Acetylonyl-C-Atome sind stark, beinahe linear (160.8°) koordiniert, was an Dimethylthallium(III)-Spezies erinnert

[*] Prof. Dr. J. Vicente, Dr. J.-A. Abad, G. Cara
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Murcia, Campus de Espinardo
E-30171 Espinardo, Murcia (Spanien)

Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde vom DGICT (Spanien), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Acción Integrada Hispano-Alemana (94B) gefördert.

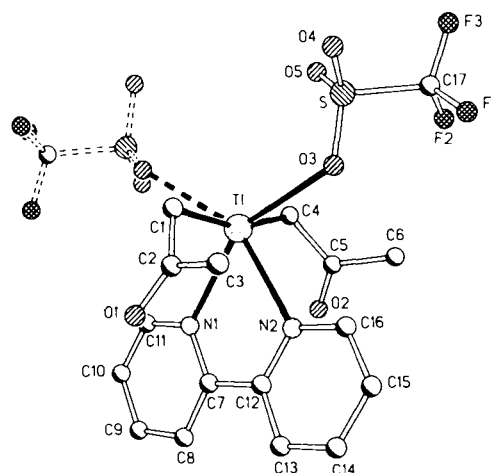


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Die Atomradien sind willkürlich angenommen, die H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Koordinationssphäre am Thallium wird durch ein Triflat-Ion eines zweiten Monomers vervollständigt (angedeutet durch die gestrichelte Bindung).

[Tl-C4 216.1(8), Tl-C1 217.1(7) pm], 2) die Bindungen zu den beiden N-Atomen des bpy-Liganden sind etwas länger [Tl-N1 245.6(5), Tl-N2 250.0(4) pm], und 3) je ein O-Atom zweier Triflat-Anionen ist schwach koordiniert [Tl-O3 273.9(6), Tl-O5' 280.6(4) pm]. Diese schwachen Koordinationen führen zur Bildung von zentrosymmetrischen Dimeren. Die Bindungslängen innerhalb der Acetylonylgruppen [(C=O 122.2, 122.7(8) pm, H₃C-C 148.6(10), 151.1(9) pm, H₂C-C 147.4(9), 148.1(8) pm] deuten stark darauf hin, daß die Acetylonylliganden über ein C-Atom koordiniert vorliegen. Die direkte Lagebestimmung aller H-Atome außer deren am C3-Atom bekräftigt dies. Üblicherweise reagieren Ketone mit Metallen über Metall-Sauerstoff-Bindungen^[12]. Die Ähnlichkeit der IR-Spektren von **1** und **2** weist darauf hin, daß der Triflat-Ligand auch bei **1** als Brückenligand vorliegt.

Experimentelles

1: Eine Lösung von Tl(CF₃CO₂)₃ (500 mg, 0.92 mmol) in Aceton (8 mL) wurde bei Raumtemperatur 1 h mit CF₃SO₃H (2 Tropfen, ca. 1.15 mmol) gerührt. Das Lösungsmittel wurde teilweise abgezogen und Diethylether zugegeben. Dabei fiel **1** als farbloser Niederschlag aus (befriedigende Elementaranalyse). Die Ausbeute betrug 320 mg (76%).

2: 2,2'-Bipyridin (26 mg, 0.16 mmol) wurde zu einer Lösung von **1** (75 mg, 0.16 mmol) in Aceton (8 mL) gegeben. Die erhaltene Mischung wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt und danach auf ca. 2 mL eingeeengt. Bei Zugabe von Diethylether fiel **2** als farbloser Niederschlag aus (befriedigende Elementaranalyse). Die Ausbeute betrug 83 mg (81%).

Eingegangen am 29. Mai 1990 [Z 3989]

- [1] a) A. McKillop, E. C. Taylor, *Adv. Organomet. Chem.* **11** (1973) 147; b) A. McKillop, E. C. Taylor in F. G. A. Stone, E. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 7, Pergamon, Oxford 1982 S. 499.
- [2] B. Györi, A. Sánchez, J. Glaser, *J. Organomet. Chem.* **361** (1989) 1.
- [3] J. Vicente, J. A. Abad, J. F. Gutiérrez-Jugo, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2241.
- [4] J. Vicente, M. D. Bermúdez, M. T. Chicote, M. J. Sánchez-Santano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 141.
- [5] Die einzige uns bekannte Diacetylonylverbindung ist [Hg{CH₂C(O)Me}₂]. Sie entsteht bei der Reaktion von [(Me₃Si)₂N]₂Hg mit Aceton [6]. Die Mercurierung von Aceton in wäßrigen Lösungen führt zur Mono- und Polymercurierung des Acetonmoleküls [7].
- [6] I. B. Fedot'eva, O. A. Kruglaya, B. V. Fedot'ev, N. S. Vyazankin, *Zh. Obshch. Khim.* **48** (1978) 2387; *Chem. Abstr.* **90** (1979) 72 293d.
- [7] F. A. Johnson, W. D. Perry, *Organometallics* **8** (1989) 2646.
- [8] Fp = 165 °C (Zers.); A_m = 103 Ω⁻¹cm²mol⁻¹. ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 2.12 (s, 6H; Me), 2.58 (d, br, ²J(Tl, H) = 756 Hz, 4H; CH₂). IR (Nujol): ν[cm⁻¹] = 1670, 1650 (C=O), 1280 [SO₃(E)], 1030 [SO₃(A₁)], 1225 oder 1240 [CF₃(A₁)], 1170 oder 1180 [CF₃(E)], alle sehr intensiv.

[9] $F_p = 162^\circ\text{C}$ (Zers.); $A_M = 98\ \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.98$ (s, 6H; Me), 2.99 (d, br, $^2J(\text{Ti}, \text{H}) = 692\text{ Hz}$, 4H; CH_2). IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 1675, 1655$ (C=O), 1285 [$\text{SO}_3(\text{E})$], 1025 [$\text{SO}_3(\text{A}_1)$], 1225 (br) [$\text{CF}_3(\text{A}_1)$], 1155 oder 1165 [$\text{CF}_3(\text{E})$], alle sehr intensiv. Einkristalle von **2** wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **2** in Aceton erhalten.

[10] G. A. Lawrence, *Chem. Rev.* **86** (1986) 17.

[11] Kristalldaten für **2** bei -95°C : $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{F}_3\text{STl}$ (monomer), $M_r = 623.8$. Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 848.2(3)$, $b = 1008.4(4)$, $c = 1288.5(5)$ pm, $\alpha = 102.73(3)^\circ$, $\beta = 94.45(3)^\circ$, $\gamma = 106.63(3)^\circ$, $v = 1.0183\text{ nm}^3$, $Z = 1$ dimer, $\rho_{\text{ber}} = 2.034\text{ Mg m}^{-3}$. Der endgültige R-Wert betrug 0.031 bei 3167 Reflexen $> 4\sigma(F)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer SD-54696, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

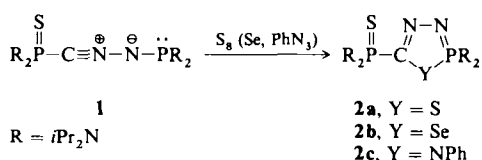
[12] D. Seebach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1624.

Ein *N*-Phosphino-*C*-thiophosphinoylnitrilimin als formaler 1,4-Dipol: Synthese von 1,2,3λ⁵-Diaza- und 1,2,4,3λ⁵-Triazaphosphininen **

Von Michel Granier, Antoine Baceiredo, Martin Nieger und
Guy Bertrand*

Verglichen mit den anderen bekannten Nitrilimin^[1, 2] ist das *N*-Phosphino-*C*-thiophosphinoylnitrilimin **1** (Fp = 100 °C)^[3] bemerkenswert stabil. So erhob sich die Frage, ob man neben der Nitrilimin-Einheit auch den dreifach koordinierten, trivalenten Phosphor als zweites reaktives Zentrum im Molekül nutzen könnte. Wir berichten nun über Reaktionen, die spezifisch für $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphor sind und zeigen, daß das Phosphorzentrum sogar schneller mit Dipolarophilen unter Bildung neuer heterocyclischer Systeme reagieren kann als die Nitrilimin-Einheit.

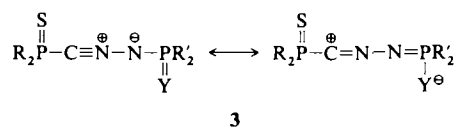
Die Sulfurierung mit S_8 ist eine der klassischen Reaktionen der Phosphane. Die Umsetzung von **1** mit elementarem Schwefel im Überschuß ist bei 20 °C bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen; das 1,3,4,2,2⁵-Thiadiazaphosphol **2a** wird in 85% Ausbeute isoliert. Ein Hinweis auf die Struk-



tur von **2a** ist das Verschwinden der Absorptionsbanden des Nitrilimin-Gerüsts im IR-Spektrum. Die cyclische Struktur folgt eindeutig aus den NMR-Spektren^[4]. Die Zugabe von Selen führt in 84 % Ausbeute zum analogen Produkt **2b**^[4]. Die Strukturzuordnung wird durch die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{P(Ring)Se}} = 474.7 \text{ Hz}$ und $^2J_{\text{PSe}} = 61.7 \text{ Hz}$ erhärtet. Die unter Stickstoffentwicklung verlaufende Reaktion von Phe-

nylazid mit **1** ermöglicht den Zugang zum 1,2,4,3λ⁵-Triazaphosphol **2c**^[4] in 74% Ausbeute.

Zwar könnten die Produkte **2** formal einer [4 + 1]-Cycloaddition entstammen, tatsächlich liegt jedoch ein zweistufiger Prozeß vor: Schwefel, Selen oder Phenylazid greifen elektrophil am freien Elektronenpaar des Phosphors an, welches vom elektronenreichen Nitrilimin-Gerüst aktiviert wird. Die daraus resultierende Zwischenstufe **3** unterliegt

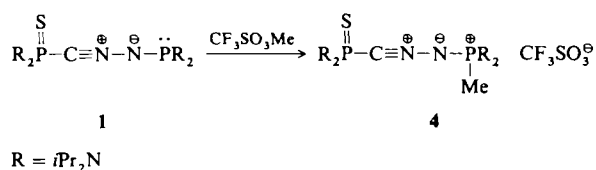


einer [1,5]-Elektrocyclisierung. Über die Bildung von 1,3,4-Thiadiazolen und 1,3,4-Triazolen aus instabilen *N*-Thiocarbonyl-^[6] bzw. *N*-Iminonitriliminen^[7] wurde bereits berichtet.

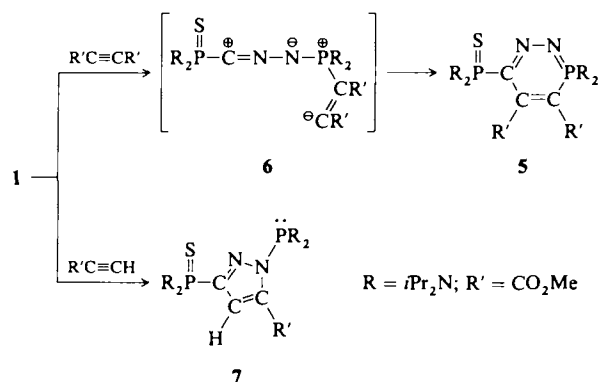
Die Reaktion von **1** mit einer äquimolaren Menge Methyltriflat lieferte den endgültigen Beweis für den einleitenden Angriff auf das freie Elektronenpaar des Phosphors. In einer eindeutigen Reaktion entsteht das neue Nitrilimin **4**, das nach dem Umkristallisieren aus einer THF/Ether-Lösung in Form weißer Kristalle (Fp = 100–102 °C, 87% Ausbeute) anfällt.

Im Gegensatz zu **1** ist das Nitrilimin **4** in unpolaren Lösungsmitteln kaum löslich, so daß man von einer ionischen Struktur ausgehen kann. Die ^1H -NMR- ($\delta = 2.12$, d, $J_{\text{PH}} = 6.7$ Hz) und ^{13}C -NMR-Werte ($\delta = 16.71$, d, $J_{\text{PC}} = 87.9$ Hz) belegen eindeutig eine Verknüpfung der Methylgruppe mit dem Phosphor des Phosphinobsubstituenten.

Das im ^{31}P -NMR-Spektrum bei relativ hohem Feld erscheinende Resonanzsignal des λ^5 -Phosphors ($\delta = +28.75^{[3c]}$), die kleine P-P-Kopplungskonstante ($^4J_{\text{PP}} = 6.7 \text{ Hz}$) und das ^{13}C -NMR-Signal des quartären Kohlenstoffs ($\delta = 69.83$, dd, $J_{\text{PC}} = 90.3$ und 17.7 Hz) sind in Übereinstimmung mit der Nitrilimin-Struktur.



Die Nitrilimin-Einheit war also bei den Umsetzungen mit allen bis jetzt erwähnten Reagentien nicht in der Lage, mit dem freien Elektronenpaar des Phosphors zu konkurrieren. Umgekehrt müßte man aber erwarten, daß ein Dipolarophil wie Acetylendicarbonsäuredimethylester mit dem 1,3-Dipol



[*] Dr. G. Bertrand, M. Granier, Dr. A. Baceiredo
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)
Dr. M. Nieger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Wir danken Prof. Dr. Edgar Niecke, der M. Nieger die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse ermöglichte.