

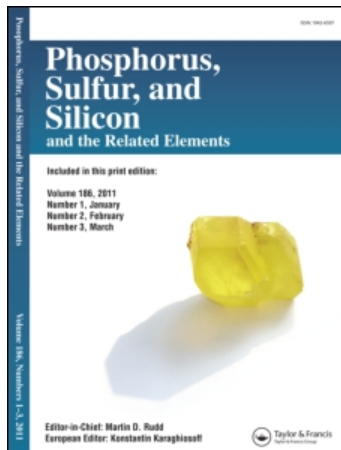
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON ORGANOGALLIUM(III)- UND ORGANOINDIUM(III)- VERBINDUNGEN MIT (O,O')-DIORGANODITHIOPHOSPHATLIGANDEN

Markus Wieber^a; Torsten Clarius^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Würzburg, Germany

To cite this Article Wieber, Markus and Clarius, Torsten(1995) 'SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON ORGANOGALLIUM(III)- UND ORGANOINDIUM(III)- VERBINDUNGEN MIT (O,O')-DIORGANODITHIOPHOSPHATLIGANDEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 102: 1, 261 — 264

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508042565

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508042565>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON ORGANO Gallium(III)- UND ORGANO Indium(III)- VERBINDUNGEN MIT (O,O')- DIORGANODITHIOPHOSPHATLIGANDEN

MARKUS WIEBER* und TORSTEN CLARIUS

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany*

(Received January 24, 1995)

The synthesis and properties of (O,O')-Diorganodithiophosphatodiorganogallium(III)- and (O,O')-Diorganodithiophosphatodiorganoindium(III) compounds are reported. Molecular weight measurements as well as the ^{31}P -NMR-spectroscopy indicate a bidentate coordination of the dithio ligand.

Es wird über die Synthese und die Eigenschaften von (O,O')-Diorganodithiophosphatodiorganogallanen und (O,O')-Diorganodithiophosphatodiorganoindanen berichtet. Molmassenbestimmungen und ^{31}P -NMR-Spektroskopie weisen auf eine bidentate Koordination des Dithioliganden hin.

Key words: (O,O')-Diorganodithiophosphatodiorganogallium(III) compounds, (O,O')-Diorganodithiophosphatodiorganoindium(III) compounds, PS_2 -chelating ligands, diisopropylmethoxygallane, diisopropylmethoxyindane, NMR investigations.

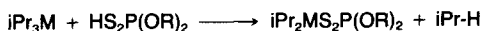
EINLEITUNG

Gallium und Indium bilden stabile Derivate mit verschiedenen Dithioliganden wie Dithiocarboxylaten,^{1,2} Dithiocarbamaten^{3,4} und Xanthogenaten.^{4,5} Diese Verbindungen liegen im allgemeinen monomer vor, wobei die Liganden bidentat chelatisierend wirken.⁷ Entsprechendes gilt auch für die Tris(dialkyldithiophosphato)gallane und -indane, den bisher einzigen bekannten Dithiophosphaten des Galliums und Indiums.^{5,8,9}

Wir berichten über die Synthese und die Eigenschaften von (O,O')-Diorganodithiophosphatodiorganogallanen bzw. -indanen.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

Als synthetisch brauchbarste Methode zur Darstellung von (O,O')-Diorganodithiophosphatodiisopropylgallanen und -indanen erwies sich die Propanabspaltung aus Triisopropylmetallan und der entsprechenden (O,O')-Diorganodithiophosphorsäure (Methode A). Die Umsetzungen verlaufen quantitativ.



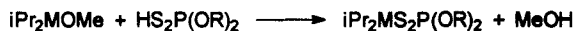
	R = Me	Et	iPr	Ph
M = Ga	1	2	3	4
M = In	5	6	7	8

(O,O')-Dialkyldithiophosphatodiisopropylmetallane ließen sich auch durch Salzeliminierung aus Chlorodiisopropylgallan bzw. -indan und den entsprechenden Natrium-(O,O')-dialkyldithiophosphaten erhalten (Methode B). Die Ausbeuten lagen bei über 80%.



M = Ga, In; R = Me, Et, iPr

Einen neuen Weg zur Bindungsknüpfung bei Gallanen und Indanen stellt die Umsetzung von Diisopropylmethoxygallan und -indan mit (O,O')-Diorganodithiophosphorsäuren unter Abspaltung von Methanol dar (Methode C). Die Reaktion setzt bei Anlegen eines Vakuums ein und verläuft in guten Ausbeuten von über 90%.



M = Ga, In; R = Me, Et, iPr, Ph

Bei den (O,O')-Dialkyldithiophosphatodiisopropylgallanen 1–3 handelt es sich um farblose Flüssigkeiten, die in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Demgegenüber ist (O,O')-Diphenyldithiophosphatodiisopropylgallan 4 ein farbloser Feststoff, der in chlorierten Kohlenwasserstoffen, Ethern und Benzol gut, in Petrolether schlecht löslich ist. Eine ähnliche Löslichkeit zeigen die (O,O')-Diorganodithiophosphatodiisopropylindane 5–8, die allerdings thermisch empfindlicher sind als die entsprechenden Galliumderivate und sich in einigen Fällen bei Raumtemperatur zersetzen. Molmassenbestimmungen an den stabileren Vertretern in Dichlormethan zeigen, daß zumindest die (O,O')-Diorganodithiophosphatodiisopropylgallane in Lösung monomer vorliegen. Eine bidentate Koordination des Dithioliganden unter Ausbildung eines Vierrings ist daher sehr wahrscheinlich. Dafür sprechen auch die Ergebnisse der ^{31}P -NMR-Spektroskopie, die den von C. Glidewell¹⁰ gefundenen charakteristischen ^{31}P -NMR-Verschiebungswerten für die bidentate Koordination von (O,O')-Diorganodithiophosphatliganden entsprechen.

EXPERIMENTALTEIL

Alle Versuche wurden unter Schutzgasatmosphäre in ausgeheizten Schliffapparaturen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Die Elementaranalysen für Kohlenstoff und Wasserstoff wurden verbrennungsanalytisch und für Schwefel nach der Methode von Schöniger¹¹ durchgeführt. Die Metallanalysen erfolgten mittels AAS (Perkin-Elmer AAS-spectrometer 1100). Molmassen wurden osmometrisch (Knauer Dampfdruckosmometer) in Dichlormethan bestimmt. Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden durch DTA (DuPont Thermal

Analysenur 9000) bestimmt. Die Proben für die ^1H (400 MHz)-, ^{13}C (100 MHz)- und ^{31}P (162 MHz)-NMR-Spektren wurden an einem Bruker AMX 400 Spectrometer in CDCl_3 -Lösung gemessen.

Die Ausgangsverbindungen Triisopropylgallan^{12,13} und Triisopropylindan^{12,13} sowie die (O,O')-Diorganodithiophosphorsäuren und (O,O')-Diorganodithiophosphate^{14,15} wurden nach literaturbekannten Verfahren dargestellt.

Diisopropylmethoxygallan und Diisopropylmethoxyindan

Zu ca. 3 mmol Triisopropylgallan bzw. -indan in 5 ml Petrolether (30/50) wird ein geringer Überschuß Methanol gegeben. Die eintretende Reaktion verläuft stark exotherm und unter Gasentwicklung. Nach 2 h Rühren bei RT werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Produkte fallen als farblose Flüssigkeiten an.

Diisopropylmethoxygallan. $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{GaO}$, 186.93; Ga 37.0 (ber. 37.3), C 44.28 (44.98), H 8.41 (9.17)%; ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.96 (sep, 2 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 8 Hz, CH), 1.18 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 8 Hz, CH_3), 3.54 (s, 3 H, OCH_3) ppm; ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 14.96 (s, CH), 20.62 (s, CH_3), 53.51 (s, OCH_3) ppm.

Diisopropylmethoxyindan. $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{InO}$, 232.03; In 48.7 (ber. 49.5), C 35.17 (36.24), H 6.44 (7.39)%; ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.30 (m, 14 H, CHCH_3), 3.52 (s, 3 H, OCH_3) ppm; ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 22.83 (s, CH_3), 27.23 (s, CH), 54.13 (s, OCH_3) ppm.

Methode A

(O,O')-Diorganodithiophosphatodiisopropylgallane 1–4. Zu einer Lösung von ca. 2.5 mmol Triisopropylgallan in 5 ml Benzol wird im Verlauf von 5 min eine Lösung der stöchiometrischen Menge der (O,O')-Diorganodithiophosphorsäure in 5 ml Benzol getropft. Es setzt eine exotherme Reaktion ein. Die Reaktionsmischung wird 12 h unter geringem Vakuum gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum.

(O,O')-Diorganodithiophosphatodiisopropylindane 5–8. Zu einer Lösung von ca. 2 mmol Triisopropylindan in 5 ml Benzol wird im Verlauf von 5 min eine Lösung der stöchiometrischen Menge der (O,O')-Diorganodithiophosphorsäure getropft. Die eintretende Reaktion verläuft unter Erwärmung und Entfärbung der gelben Indanlösung. Man rührt 12 h unter geringem Vakuum. Das Lösungsmittel wird bei 0°C im Ölpumpenvakuum entfernt, wobei die Produkte als farblose Feststoffe zurückbleiben.

Methode B

Zu einer Lösung von ca. 3 mmol Chlorodiisopropylgallan bzw. -indan in 10 ml Benzol wird die stöchiometrische Menge des Natrium-(O,O')-dialkyldithiophosphates gegeben. Die Suspension wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein feinkristalliner Niederschlag bildet. Der Feststoff wird über Celite abgetrennt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

Methode C

Zu ca. 2 mmol Diisopropylmethoxygallan bzw. -indan in 5 ml Benzol wird im Verlauf von 5 min eine Lösung der stöchiometrischen Menge der (O,O')-Diorganodithiophosphorsäure in 5 ml Benzol getropft. Man entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und hält das Vakuum für weitere 6 h aufrecht.

(O,O')-Dimethyldithiophosphatodiisopropylgallan 1. $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{GaO}_2\text{PS}_2$, 313.07; Ga 22.8 (ber. 22.2), C 30.34 (30.69), H 6.84 (6.44), S 20.11 (20.48)%; ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.20 (m, 14 H, CHCH_3), 3.82 (d, 6 H, $^3J_{\text{PH}}$ = 16 Hz, OCH_3) ppm; ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 18.44 (s, CH), 20.42 (s, CH_3), 54.33 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, OCH_3) ppm; ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ = 93.52 (s, POCH_3) ppm; MG 331.

(O,O')-Diethyldithiophosphatodiisopropylgallan 2. $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{GaO}_2\text{PS}_2$, 341.12; Ga 20.3 (ber. 20.4), C 36.03 (35.21), H 7.42 (7.09), S 18.21 (18.80)%; ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.19 (m, 14 H, CHCH_3), 1.32 (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, CH_3), 4.14 (qd, 4 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, $^3J_{\text{PH}}$ = 10 Hz, CH_2) ppm; ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 15.79 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 9 Hz, CH_3), 18.33 (s, CH), 20.44 (s, CH_3), 64.34 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, CH_2) ppm; ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ = 87.87 (s, POCH_2) ppm.

(O,O')-Diisopropyldithiophosphatodiisopropylgallan 3. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{GaO}_2\text{PS}_2$, 369.18; Ga 20.9 (ber. 18.9), C 39.75 (39.04), H 8.26 (7.65), S 16.88 (17.37)%; ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.19 (m, 14 H, GaCHCH_3), 1.36 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6 Hz, CH_3), 4.80 (sepd, 2 H, $^3J_{\text{PH}}$ = 13 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 6 Hz, OCH) ppm; ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 18.15 (s, GaCH), 20.48 (s, CH_3), 23.50 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 5 Hz, CH_3), 73.80 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, OCH) ppm; ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ = 84.28 (s, POCH) ppm; MG 393.

(O,O')-Diphenyldithiophosphatodiisopropylgallan 4. Schmp. 79°C; $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{GaO}_2\text{PS}_2$, 437.21; Ga 16.2 (ber. 16.0), C 48.62 (49.54), H 5.56 (5.53), S 14.50 (14.67)%; ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.99 (m, 14 H.

CHCH₃), 7.14–7.38 (m, 10 H, C₆H₅) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.47 (s, CH), 20.05 (s, CH₃), 122.01 (d, J_{PC} = 5 Hz), 126.05 (d, J_{PC} = 2 Hz), 129.52 (d, J_{PC} = 2 Hz), 150.27 (d, J_{PC} = 10 Hz) (C₆H₅) ppm; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 87.51 (s, POPh) ppm.

(*O,O'*)-Dimethyldithiophosphatodiisopropylindan 5. Schmp. 11°C (Zers.); C₈H₂₀InO₂PS₂, 358.17; In 32.4 (ber. 32.1), C 25.68 (26.83), H 5.68 (5.63), S 17.71 (17.90)%; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.39 (d, 12 H, ³J_{HH} = 7 Hz, CH₃), 1.53 (sep, 2 H, ³J_{HH} = 7 Hz, CH), 3.81 (d, 6 H, ³J_{PH} = 15 Hz, OCH₃) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.60 (s, CH₃), 25.70 (s, CH), 54.15 (d, ²J_{PC} = 7 Hz, OCH₃) ppm; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 100.48 (s, POMe) ppm.

(*O,O'*)-Diethyldithiophosphatodiisopropylindan 6. Schmp. 58°C; C₁₀H₂₄InO₂PS₂, 386.22; In 29.7 (ber. 29.7), C 29.00 (31.10), H 6.15 (6.26), S 16.21 (16.60)%; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37 (t, 6 H, ³J_{HH} = 7 Hz, CH₃), 1.39 (m, 12 H, CH₃), 1.49 (m, 2 H, CH), 4.18 (dq, 4 H, ³J_{PH} = 16 Hz, ³J_{HH} = 7 Hz, OCH₂) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.85 (d, ³J_{PC} = 9 Hz, CH₃), 22.65 (s, CH₃), 25.28 (s, CH), 64.49 (d, ²J_{PC} = 7 Hz, OCH₂) ppm; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 94.62 (s, POCH₂) ppm.

(*O,O'*)-Diisopropylidithiophosphatodiisopropylindan 7. Schmp. 20°C (Zers.); C₁₂H₂₈InO₂PS₂, 414.28; In 26.9 (ber. 27.7), C 34.06 (34.79), H 5.99 (6.81), S 15.11 (15.48)%; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6 Hz, CH₃), 1.38 (d, 12 H, ³J_{HH} = 7 Hz, CH₃), 1.45 (m, 2 H, InCH), 4.77 (sep, 2 H, ³J_{HH} = 6 Hz, OCH) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.64 (s, CH₃), 23.55 (d, ³J_{PC} = 5 Hz, CH₃), 25.14 (s, InCH), 73.39 (d, ²J_{PC} = 7 Hz, OCH) ppm; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 91.67 (s, POCH) ppm.

(*O,O'*)-Diphenyldithiophosphatodiisopropylindan 8. Schmp. 28°C (Zers.); C₁₈H₂₄InO₂PS₂, 382.31; In 23.3 (ber. 23.8), C 44.68 (44.83), H 5.87 (5.02), S 12.75 (13.30)%; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.12 (d, 12 H, ³J_{HH} = 7 Hz, CH₃), 1.29 (sep, 2 H, ³J_{HH} = 7 Hz, CH), 7.16–7.30 (m, 10 H, C₆H₅) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.29 (s, CH₃), 26.08 (s, CH), 122.08 (d, J_{PC} = 5 Hz), 125.77 (s), 129.41 (d, J_{PC} = 2 Hz), 150.70 (d, J_{PC} = 10 Hz) (C₆H₅) ppm; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 93.56 (s, POPh) ppm.

LITERATUR

1. H. Tada und R. Okawara, *J. Organomet. Chem.*, **28**, 21 (1971).
2. J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, **32**, 181 (1971).
3. A. F. Lindmaier und R. C. Fay, *Inorg. Chem.*, **22**, 2000 (1983).
4. P. J. Hauser, J. Bordner und A. F. Schreiner, *Inorg. Chem.*, **12**, 1347 (1973).
5. S. Abram und U. Abram, *Inorg. Chim. Acta*, **153**, 135 (1988).
6. B. F. Hoskins, E. R. T. Tiekink, R. Vecchiet und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta*, **90**, 197 (1984).
7. J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, **49**, 257 (1973).
8. P. Coggon, J. D. Lebedda, A. T. McPhail und R. A. Palmer, *Chem. Comm.*, 78 (1970).
9. R. Ahmad, G. Srivastava und R. C. Mehrotra, *Inorg. Chim. Acta*, **97**, 159 (1985).
10. C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta*, **25**, 159 (1977).
11. W. Schöniger, *Z. Analyt. Chem.*, **181**, 28 (1961).
12. H. Hartmann und H. Lutsche, *Naturwissenschaften*, **48**, 601 (1961).
13. H. Hartmann und H. Lutsche, *Naturwissenschaften*, **49**, 182 (1962).
14. K. Sasse, "Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)," 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964, Band 12/2, S. 683–688.
15. J. L. Lefferts, K. C. Molloy, J. J. Zuckerman, I. Haiduc, C. Guta und D. Ruse, *Inorg. Chem.*, **19**, 1662 (1980).