

Komplexe mit alkylsubstituierten Phosphinomethanen und -methaniden, III [1]
Strukturchemie dreigliedriger Brückenliganden, III [2]
Bis(dimethylphosphino)methan als Brückenligand in einem dimeren Ag(I)-Komplex

Complexes with Alkyl Substituted Phosphinomethanes and -methanides, III [1]
Structural Chemistry of Three-membered Bridging Ligands, III [2]
Bis(dimethylphosphino)methane as a Bridging Ligand in a Dimeric Ag(I) Complex

Hans H. Karsch und Ulrich Schubert*

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **37b**, 186–189 (1982); eingegangen am 13. Oktober 1981

Eight Membered Heterocycle, Bis(dimethylphosphino)methan-Ag Complex, X-ray

$[(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)_2\text{Ag}_2](\text{PF}_6)_2$ has been prepared and characterized by an X-ray structure analysis. It crystallizes in the space group Pbca with $a = 1117(1)$, $b = 1768(5)$ and $c = 1315(2)$. The dication forms an eight membered centrosymmetric ring, the Ag and P atoms being nearly coplanar. Ag–Ag* 304.1(2) pm. The structure is compared with that of the free ligand [15] and of an analogous $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ complex of Au(I) [9].

Wir haben vor einiger Zeit Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm, $\text{Me}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PMe}_2$) dargestellt [3], mit dem Ziel die geringe Raumerfüllung dieses Diphosphinomethan-Liganden auszunützen, um Komplexe mit besonderen Koordinationsphänomenen, insbesondere mit hoher Koordinationszahl, darzustellen. Verglichen mit Bis(diphenylphosphino)methan (dppm), das in letzter Zeit besonders häufig als Komplexligand herangezogen wird („A-frame“-Komplexe! s. z.B. [4]) sind für $\text{Me}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PMe}_2$ etwas andere strukturchemische Eigenschaften zu erwarten. Wie wir früher abgeleitet haben [5], sollten dabei neben der geringeren Raumerfüllung hauptsächlich folgende Unterschiede eine Rolle spielen: (1) Aufgrund der unterschiedlichen Nucleophilie der Liganden sollten die Metall-Phosphor-Abstände in gleichartigen Komplexen mit dmpm etwa kürzer sein als mit dppm. (2) Sterische Wechselwirkungen der Substituenten an den Phosphoratomen untereinander und mit anderen Gruppen, die bei dmpm und dppm verschieden sind, sollten die Konformationen der gebildeten Metallkomplexe beeinflussen [5]. Bei dppm scheint z. B. die Parallelstellung zweier benachbarter Phenylringe besonders günstig zu sein, die in zweikernige Komplexe zu bestimmten Vorzugs-Konformationen führt [5, 6].

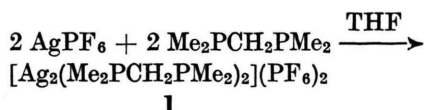
Punkt (2) könnte dafür verantwortlich sein, daß bei den bisher untersuchten dmpm-Komplexen mit Cr, W, Fe, Co und Ni als Zentralatomen [7] mit einer Ausnahme [8] dmpm als Chelat- und nicht als Brückenligand wirkt.

Komplexe der Münzmetalle mit dppm als Brückenligand wurden besonders gut untersucht. Eine Strukturbestimmung des „1:1-Komplexes“ von dppm mit AuCl hatte gezeigt [9], daß dieser dimer vorliegt. Als zentrales Strukturelement wird ein achtgliedriger Heterocyclus $\text{Au}_2\text{P}_4\text{C}_2$ gebildet, bei dem an jedes Goldatom ein Chloratom locker gebunden ist. Dagegen sind die „1:1“-Komplexe von CuCl [10] und AgBr [5] trimer und besser als $[\text{M}_3\text{X}_2(\text{dppm})_3]\text{X}$ ($\text{M} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{M} = \text{Ag}$, $\text{X} = \text{Br}$) zu formulieren. Zwei der Halogenatome sind in dem clusterartigen, trigonal-bipyramidalen M_3X_2 -Rumpf der Komplexe eingebaut, in denen die Metallatome durch Bindung an je zwei Phosphor- und Halogenatome verzerrt tetraedisch koordiniert sind. Es stellte sich die Frage, wie die Komplexe aufgebaut bzw. die Metallatome koordiniert sein würden, wenn das offensichtlich eher zur Chelatisierung neigende dmpm mit Ag^+ -Ionen kombiniert würde. Um die Bildung von $[\text{M}_3\text{X}_2(\text{dmpm})_3]^+$ zu verhindern, wurden keine Silberhalogenide, sondern AgBF_4 mit dmpm umgesetzt.

Bei Zugabe von dmpm zu AgBF_4 in THF erhält man einen weißen Niederschlag, der sich gut in

* Sonderdruckanforderungen an Dr. U. Schubert.
0340-5087/82/0200-0186/\$ 01.00/0

Aceton und DMSO löst (vgl. [11]). Aus konzentrierten Lösungen erhält man bei langsamem Abkühlen große, farblose, luftstabile Kristalle von **1**.



Die C, H-Analyse ergibt kein einheitliches Bild, im ^1H -NMR-Spektrum kann man nur zwei verbreiterte Signale ($\sim 1:6$) beobachten. Das $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta^{31}\text{P}$: $-17,0$ ppm) zeigt ein komplexes Erscheinungsbild (näherungsweise: Dublett von Triplets), möglicherweise in Übereinstimmung mit einem dimeren Molekül mit $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ -Ligandbrücken (Superposition mehrerer Spinsysteme:

$\text{AA}'\text{A}''\text{A}''' \text{XX}'$ (25%), $\text{BB}'\text{B}''\text{B}''' \text{YY}'$ (25%), $\text{AA}'\text{BB}'\text{XY}$ (50%)), es wurde nicht näher analysiert.

Nach diesen Daten ist die Natur von **1** nicht eindeutig festzulegen. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **1** zeigt Abb. 1, in Tab. I sind die Atomkoordinaten und in Tab. II Abstände und Winkel wiedergegeben.

In Analogie zu $[\text{AuClIdppm}]_2$ [9] wird ein achtegliedriger Heterocyclus $\text{Ag}_2\text{P}_4\text{C}_2$ gebildet, der kristallographische Inversionssymmetrie, mit dem Inversionszentrum im Ringzentrum besitzt. Die beiden Silberatome sind durch je zwei Phosphoratome nahezu linear koordiniert, wobei die P2-Ag-P3-Achse ($174,3(2)^\circ$) fast senkrecht auf der Ag-Ag-Verbindungsline steht. Der Ag-Ag-Abstand in **1**

Tab. I. Atomparameter von **1***. Für die Wasserstoffatome wurden konstante isotrope Temperaturfaktoren ($B = 6,0$) verwendet.

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
P1	0,2154(4)	0,3871 (3)	0,1237 (4)	H11	0,1756	0,3260	0,6355
F1	0,164 (2)	0,420 (1)	0,2148 (1)	H12	0,2190	0,4091	0,6440
F2	0,254 (2)	0,3156 (7)	0,175 (1)	H21	0,0090	0,3082	0,4051
F3	0,102 (2)	0,3511 (8)	0,085 (2)	H22	0,1389	0,2808	0,3785
F4	0,275 (1)	0,356 (1)	0,027 (1)	H23	0,0879	0,2661	0,4861
F5	0,179 (2)	0,4592 (8)	0,068 (1)	H31	0,3664	0,4114	0,4604
F6	0,335 (1)	0,4218 (8)	0,150 (2)	H32	0,3551	0,3275	0,4932
Ag	0,0777(1)	0,49475(6)	0,40528(8)	H33	0,3346	0,3499	0,3809
P2	0,1647(4)	0,3836 (2)	0,4769 (3)	H41	0,1189	0,6840	0,2638
P3	—0,0200(4)	0,5975 (2)	0,3228 (3)	H42	0,0994	0,6945	0,3801
C1	0,157 (1)	0,3773 (7)	0,618 (1)	H43	0,0060	0,7257	0,3043
C2	0,084 (2)	0,3007 (8)	0,431 (1)	H51	—0,1406	0,5541	0,1907
C3	0,321 (2)	0,3671 (9)	0,449 (1)	H52	—0,0079	0,5453	0,1581
C4	0,060 (1)	0,6845 (9)	0,317 (1)	H53	—0,0691	0,6236	0,1519
C5	—0,064 (2)	0,5792 (9)	0,193 (1)				

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
P1	4,7 (3)	3,8 (2)	4,4 (2)	—0,9 (2)	0,5 (2)	—0,3 (5)
F1	27,0(21)	19,2(15)	7,9 (9)	12,3(15)	6,4(11)	—1,0 (9)
F2	18,4(13)	6,5 (7)	19,5(15)	2,5 (9)	—1,9(14)	5,3 (8)
F3	7,7 (8)	11,0(10)	21,9(17)	—0,9 (7)	—4,6(10)	—4,0(10)
F4	10,9(12)	31,6(22)	10,2(10)	3,7(12)	5,5(10)	—4,6(14)
F5	18,7(14)	7,1 (7)	17,3(15)	—1,4 (9)	—1,8(12)	3,7 (9)
F6	8,6(10)	12,5(11)	27,3(22)	—5,4 (9)	—3,2(12)	—4,0(13)
Ag	5,05(6)	3,26(5)	4,47(6)	1,33(5)	0,63(6)	0,89(5)
P2	3,5 (2)	2,5 (2)	3,8 (2)	0,8 (2)	—0,3 (2)	—0,1 (2)
P3	4,1 (2)	2,6 (2)	3,2 (2)	0,5 (2)	0,1 (2)	0,5 (1)
C1	4,1 (8)	2,9 (6)	3,4 (8)	0,5 (0)	—0,3 (7)	—0,2 (6)
C2	8,4(12)	3,1 (7)	5,2 (9)	—1,2 (8)	0,0 (8)	—0,9 (6)
C3	5,0(10)	6,0 (9)	5,3 (9)	2,1 (8)	1,2 (8)	—0,5 (8)
C4	5,4(10)	4,6 (8)	7,2(11)	—0,3 (8)	0,8 (9)	1,8 (8)
C5	11,1(15)	5,4 (9)	5,2(10)	0,5(10)	—0,5(11)	0,2 (8)

Der anisotrope Temperaturfaktor berechnet sich nach:

$$T = \exp \left[-1/4 (h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^*b^* B_{12} + 2hla^*c^* B_{13} + 2klb^*c^* B_{23}) \right]; B_{ij} \text{ in } 10^4 \text{ pm}^2.$$

Tab. II. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in °) in $[\text{Ag}_2(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)_2](\text{PF}_6)_2$.

Ag...Ag*	304,1(2)	P3-C1*	177,8(15)
Ag-P2	238,6(4)	P3-C4	178,1(17)
Ag-P3	238,0(4)	P3-C5	180,3(20)
P2-C1	185,7(15)		
P2-C2	182,3(16)	P-F (Mittel)	150,5
P2-C3	180,8(18)	Ag...F1	299(2)
		Ag...F6**	309(2)
P2-Ag-P3	174,3(2)	C1*-P3-C4	103,6(8)
Ag*-Ag-P2	87,7(1)	C1*-P3-C5	103,0(8)
Ag*-Ag-P3	93,8(1)	C4-P3-C5	104,5(9)
Ag-P2-C1	115,1(5)	Ag-P3-C4	116,7(6)
Ag-P3-C1*	112,7(5)	Ag-P3-C5	114,9(6)
P2-C1-P3*	117,6(8)		
C1-P2-C2	105,1(7)	Ag*-Ag-F1	153,7(3)
C1-P2-C3	103,4(7)	Ag*-Ag-F6**	73,7(3)
C2-P2-C3	106,4(8)	F1-Ag-F6**	84,3(5)
Ag-P2-C2	109,3(6)	P2-Ag-F1	80,5(4)
Ag-P2-C3	116,6(6)	P3-Ag-F1	95,9(4)
		P2-Ag-F6**	96,2(4)
		P3-Ag-F6**	79,0(4)

* Symmetrieoperation $-x, 1-y, 1-z$; ** Symmetrieoperation $-0,5+x, y, 0,5-z$.

ist mit 304,1 pm nur wenig größer als der Au-Au-Abstand in $[\text{AuCl}(\text{dppm})_2]$ (296,2 pm) oder der Ag-Ag-Abstand im metallischen Silber (288,9 pm). Deutlich größere Ag-Ag-Abstände werden in $[\text{Ag}_2\text{Br}_2(\text{dppm})_3]\text{Br}$ (Mittel: 330,3 pm) [5], ähnliche dagegen im 2:1-Komplex von AgBr mit Bis-(diphenylphosphino)methylamin mit 296,4 pm [5] gefunden.

Für Triphenylphosphin-Komplexe des Ag(I) sind Ag-P-Bindungslängen von 237–251 pm typisch, mit deutlichem Schwerpunkt bei etwa 243 pm [12], in o.a. dppm-Komplex des AgBr [5] durchschnittlich 244 pm. Erwartungsgemäß wird also der Ag-P-Abstand in **1** durch die Methylsubstitution verkürzt (238,3 pm).

Die P-C-Abstände im Bis(dimethylphosphino)-methan-Liganden sind innerhalb der Standardabweichungen gleich. Ihr Mittelwert (180,8 pm) ist kürzer als vergleichbare Bindungen in Phosphinen, z.B. in Trimethylphosphin [13] (184 pm), $(\text{Me}_2\text{P})_3\text{CH}$ [14] (185 pm) bzw. $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ [15] (185 pm), entspricht aber denen in Phosphonium-Ionen (175–181 pm [16]). Durch die Komplexbildung enthält der dmpm-Ligand also Phosphonium-Charakter. Wie bei allen Diphosphinomethan-Komplexen sind die Phosphoratome tetraedrisch konfiguriert. Dabei entspricht die Vergrößerung der Winkel M-P-C bei gleichzeitiger Verkleinerung der

Winkel C-P-C einer allgemeinen Tendenz bei Phosphinkomplexen.

Bindungslängen und -winkel in dem $\text{Ag}_2\text{P}_4\text{C}_2$ -Achtring von **1** und dem $\text{Au}_2\text{P}_4\text{C}_2$ -Achtring von $[\text{AuCl}(\text{dppm})_2]$ [9] unterscheiden sich nur durch wenige pm bzw. Grad. Der wesentliche Unterschied liegt in der Konformation des Achtrings. Während der Au-P-P-Au-Torsionswinkel in dem Goldkomplex 23° beträgt, findet sich der entsprechende Ag-P-P-Ag-Torsionswinkel in **1** zu 6° , d.h. Ag- und P-Atome liegen annähernd in einer Ebene. Um den etwa gleichen Metall-Metall-Abstand überbrücken zu können, muß dafür der Winkel zwischen den besten Ebenen aus Au_2P_2 und PCP im Goldkomplex größer sein als bei **1** (vgl. Zusammenstellung und Diskussion in [5]). Wie eingangs erwähnt, dürfte dieser Unterschied auf die verschiedenen Substituenten an den Phosphoratomen zurückzuführen sein.

Im Kristallgitter von **1** (s. Abb. 2) sind Kationen und Anionen so angeordnet, daß jedes Silberatom kurze Kontaktabstände zu je einem Fluoratom zweier PF_6 -Anionen (Ag-F1 299 pm, Ag-F6** 309 pm) hat. Diese Abstände sind etwas länger als die Summe der Ionenradien von F^- und Ag^+ ($136 + 126 = 262$ pm [17]). Umgekehrt wirkt jedes PF_6 -Ion als Brücke zwischen zwei $[\text{Ag}_2(\text{dmpm})_2]$ -Dikationen. Relativ zu jedem Silberatom liegen die beiden Fluoratome mit den kurzen Abständen annähernd in der zur P2-Ag-P3-Achse senkrechten Ebene, mit Winkel F1-Ag-Ag* von $153,7^\circ$ bzw. F6**-Ag-Ag* von $73,7^\circ$. Die Position von F6** entspricht etwa der des Chloratoms in $[\text{AuCl}(\text{dppm})_2]$ [9]. Insgesamt deutet die Anordnung der Anionen das Bestreben der Silberatome an, in eine höhere Koordinationsstufe überzugehen. Die hohen Temperaturfaktoren der Fluoratome weisen auf eine leichte Fehlordnung der PF_6 -Anionen hin.

Experimenteller Teil

Darstellung von **1**

Dimeres Bis(dimethylphosphino)methan-silberhexafluorophosphat

700 mg AgPF_6 (2,77 mmol) werden in 40 ml THF gelöst, filtriert und dann 400 mg $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ dazu pipettiert. Der weiße Niederschlag wird auf einer Fritte gesammelt und getrocknet. Man löst in wenig warmem Aceton und kristallisiert durch sehr langsames Abkühlen. Zers. $> 205^\circ\text{C}$.

Die gefundenen Analysenwerte (C = 20,04, H = 4,60) entsprechen nicht den von der Struktur ge-

forderten Werten. Offensichtliche Gründe hierfür konnten nicht gefunden werden.

Röntgenstrukturanalyse von 1

Kristalldaten: $C_{10}H_{28}Ag_2F_{12}P_6$, $M = 777,9$, orthorhombisch, $Pbca$, $a = 1117(1)$, $b = 1768(5)$, $c = 1315(2)$ pm, $V = 2597 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1,99$ g/cm³.

Strukturlösung*: Bestimmung der Zellkonstanten und Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer ($MoK\alpha$, $\lambda = 71,069$ pm, Graphit-Monochromator, 1812 unabhängige Reflexe,

$2^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$). Die Meßdaten wurden Lorentz- und Polarisations-, aber keiner Absorptionskorrektur unterworfen ($\mu(Mo-K\alpha) = 19,3$ cm⁻¹). Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratom-Methode. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden teilweise Differenz-Fourier-Synthesen entnommen, teilweise nach idealer Geometrie berechnet. Anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoff-Atome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Atomformfaktoren für die ungeladenen Atome lt. International Tables) konvergierte gegen $R = R_w = 0,072$ für 1306 $F_o \geq 4\sigma(F_o)$.

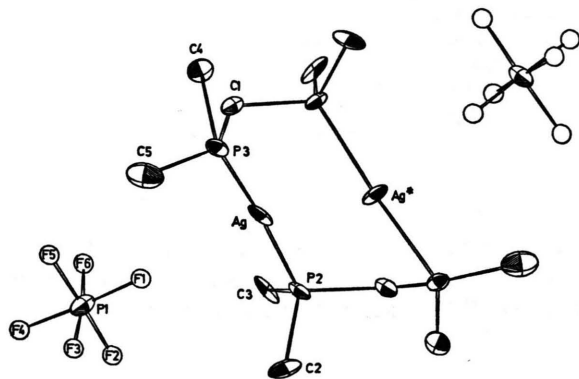


Abb. 1. Ansicht von 1. Der Komplex besitzt kristallographische Inversions-Symmetrie. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet.

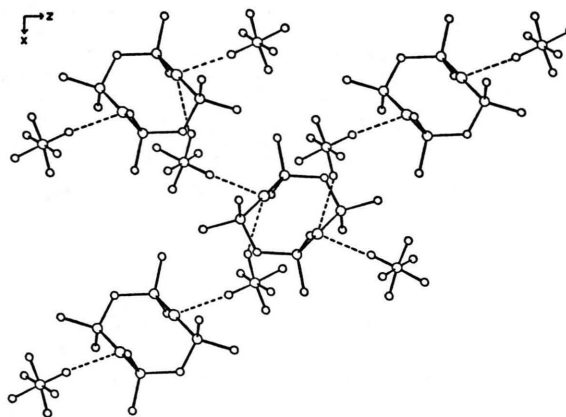


Abb. 2. Ausschnitt aus dem Kristallgitter von 1. Die kürzesten Ag...F-Kontakte sind durch ---- gekennzeichnet (s. Text).

- [1] 1. und 2. Mitteilung: H. H. Karsch, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [2] 2. Mitteilung: U. Schubert, D. Neugebauer und W. Scharf, *J. Organomet. Chem.* **205**, 159 (1981).
- [3] H. H. Karsch und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **32b**, 762 (1978).
- [4] M. Cowie und S. K. Dwight, *Inorg. Chem.* **18**, 2700 (1979); **19**, 209 (1980).
- [5] U. Schubert, D. Neugebauer und A. A. M. Aly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464**, 217 (1980) und die dort zit. Lit.
- [6] P. H. Bird, A. R. Fraser und D. N. Hall, *Inorg. Chem.* **16**, 1923 (1977).
- [7] a) H. H. Karsch, in Vorbereitung;
b) K. Eberl, W. Uedelhoven, H. H. Karsch und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **113**, 3377 (1980).
- [8] H. H. Karsch und B. Milewski-Mahrla, *Angew. Chem.* **93**, 825 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 814 (1981).
- [9] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 2751 (1977).
- [10] N. Bresciani, N. Marsich, G. Nardin und L. Randiaccio, *Inorg. Chim. Acta* **10**, L 5 (1974).
- [11] A. F. M. J. van der Ploeg und G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta* **51**, 225 (1981).
- [12] a) M. R. Churchill, J. Donahue und F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* **15**, 2752 (1976);
b) B. K. Teo und J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **15**, 2467, 2474 (1976); *Chem. Commun.* **1976**, 185;
c) R. A. Stein und C. Knobler, *Inorg. Chem.* **16**, 242 (1977).
- [13] a) D. R. Linde und D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **29**, 914 (1958);
b) E. J. Jacob und S. Samadai, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5656 (1977).
- [14] H. H. Karsch, U. Schubert und D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **91**, 518 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 484 (1979).
- [15] D. W. H. Rankin, H. E. Robertson und H. H. Karsch, *J. Mol. Struct.* **77**, 121 (1981).
- [16] J. J. Dali, in J. D. Dunitz und J. A. Ibers (Herausg.): *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. III, J. Wiley, New York 1970.
- [17] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1973.

* Eine Liste der Strukturfaktoren kann beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50093, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.