

Alternativ-Liganden, XXVII [1]

Neue zweizählige Phosphanliganden mit $M'R_2$ -Akzeptorzentren ($M' = Si, Ge$; $R = Me, Ph$)

Alternative Ligands, XXVII [1]

Novel Bidentate Phosphane Ligands with $M'R_2$ Acceptor Centres ($M' = Si, Ge$; $R = Me, Ph$)

Joseph Grobe* und Anita Krummen

Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster

Z. Naturforsch. **47b**, 104–108 (1992); eingegangen am 5. August 1991

Dipod Phosphane Ligands, Acceptor Groups with R_2Si or R_2Ge , 1H NMR Spectra, ^{31}P NMR Spectra

Dipod ligands $R_2M'(OCH_2PMe_2)_x(CH_2CH_2PMe_2)_{2-x}$ ($R = Me, Ph$; $M' = Si, Ge$; $x = 0-2$) have been prepared by reacting $R_2M'Cl_2$ and $R_2M'Cl_xVi_{2-x}$ ($x = 0, 1$), respectively, with Me_2PCH_2OH in the presence of trimethylamine, in case of the resulting vinyl- M' derivatives $R_2M'(OCH_2PMe_2)_xVi_{2-x}$ ($x = 0, 1$) followed by the photochemical addition of Me_2PH to the vinyl groups. Analytical (C, H) and spectroscopic (NMR, MS) investigations prove the purity and identity of the new donor/acceptor ligands.

Einleitung

Liganden mit getrennten Donor- und Akzeptorfunktionen bieten prinzipiell die Möglichkeit, unter Einbeziehung des Akzeptorzentrums M' in die Koordinationssphäre eines Übergangsmetallkomplexes ($M \rightarrow M'$ Metallbase / Lewis-Säure-Wechselwirkung) chelatstabilisierte Systeme zu bilden. In unsere Untersuchungen zum Koordinationsverhalten solcher „Chelatliganden“ wurden im Hinblick auf die Nutzung von d^8 -Komplexen des Platins und Rhodiums als Reaktionspartner vor kurzem Dipodliganden des Typs

$R_2M'(OCH_2PMe_2)_x(CH_2CH_2PMe_2)_{2-x}$ einbezogen. Die hier beschriebenen Ergebnisse schließen sich an Arbeiten unter Verwendung der Liganden $Me_2PCH_2CH_2SiX_3$ [2, 3] und $(Me_2PCH_2CH_2)_2SiX_2$ [4–8] ($X = F, Cl, OMe$) an. Obwohl sich aus spektroskopischen Untersuchungen an Lösungen von $Fe(0)$ -, $Pd(II)$ -, $Pt(II)$ - und $Rh(I)$ -Komplexen Hinweise auf intramolekulare $M \rightarrow M'$ -Wechselwirkungen ergeben, steht der sichere Nachweis aus Strukturdaten noch aus.

Eine weitere Optimierung der Donor/Akzeptor-Wechselwirkung wurde durch den Aufbau von

„Atran“-analogen Käfigstrukturen [9] mit Tripodliganden des Typs

$RM'(OCH_2PMe_2)_x(CH_2CH_2PMe_2)_{3-x}$ versucht [10, 11]. Der Nachweis einer intramolekularen Adduktbildung konnte selbst im Fall des Derivates $Ni(CO)(tripod)$, dessen Struktur an Einkristallen röntgenographisch ermittelt wurde, bisher nicht geführt werden [12]. Allerdings sprechen die spektroskopischen Ergebnisse für eine deutliche Acidität der RM' -Zentren in den freien Liganden als Funktion von M' und x . Die Aciditätsmaxima sind für $M' = Ge$ und $x = 2$ realisiert.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese und Charakterisierung der neuen Phosphanliganden

$R_2M'(OCH_2PMe_2)_x(CH_2CH_2PMe_2)_{2-x}$ ($M' = Si, Ge$; $R = Me, Ph$; $x = 0, 1, 2$).

Darstellung der Liganden

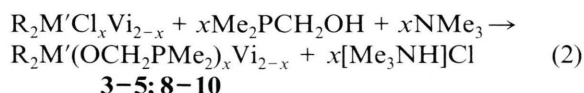
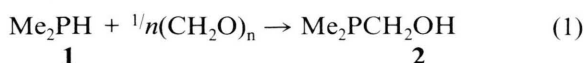
$R_2M'(OCH_2PMe_2)_x(CH_2CH_2PMe_2)_{2-x}$

Die Synthese der Liganden gelingt durch geeignete Kombination zweier Reaktionsschritte unter Verwendung der entsprechenden Vinylchlorsilane bzw. -germane $R_2M'Cl_xVi_{2-x}$ als Vorstufen:

a) Durch Alkoholyse von $SiCl_4$ oder $GeCl_4$ -Funktionen mit der aus Dimethylphosphan und Paraformaldehyd in quantitativer Reaktion bereiteten Hydroxymethylverbindung Me_2PCH_2OH in

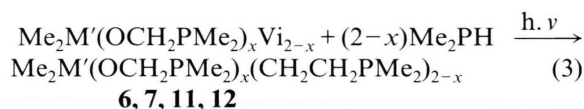
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Grobe.

Gegenwart von Trimethylamin als Abfangreagenz für HCl [10]. Gl. (1) und (2) geben den Reaktionsweg an.



Nr.	3	4	5	8	9	10
R	Me	Ph	Me	Me	Ph	Me
M'	Si	Si	Si	Ge	Ge	Ge
x	2	2	1	2	2	1

b) Durch photochemische Addition von Me_2PH an die nach Gl. (1) und (2) erhaltenen Vinylsilan- oder -germanderivate [13, 14] (Gl. (3)).



Nr.	6	7	11	12
M'	Si	Si	Ge	Ge
x	1	0	1	0

Die Alkoholyse nach a) liefert die Produkte **3–5** bzw. **8–10** in Ausbeuten zwischen 50 und 70%; die

Reinigung erfolgt durch Kurzwegdestillation bei 10^{-3} mbar. Die photochemische Addition von Me_2PH an die Vinylgruppe gelingt in geschlossenen Ampullen innerhalb von 24 bis 48 Stunden quantitativ. Die nach der Kurzwegdestillation im Hochvakuum erzielten Ausbeuten liegen zwischen 72 und 89%.

Die stark sauerstoffempfindlichen Liganden und Halbliganden fallen als farblose Flüssigkeiten an, die bis auf **4** leicht beweglich sind. Der Befund, daß die Viskosität bei den Ge-haltigen Vertretern geringer ist als bei den analogen Si-Verbindungen, deutet auf besondere intermolekulare Wechselwirkungen hin. Die neuen Verbindungen sind durch spektroskopische (^1H -, ^{31}P -NMR, MS) und analytische Untersuchungen (C, H) eindeutig charakterisiert.

Spektroskopische Untersuchungen

1. ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Daten der Liganden $\text{R}_2\text{M}'(\text{OCH}_2\text{PMe}_2)_x(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_{2-x}$ und ihrer Vorstufen $\text{R}_2\text{M}'(\text{OCH}_2\text{PMe}_2)_x\text{Vi}_{2-x}$ sind in Tab. I zusammengefaßt. Sie sind mit Ausnahme der Resonanzen der Phenyl-, Vinyl- und Ethylengruppen als Spektren erster Ordnung interpretierbar und zeigen die für die verschiedenen Baugruppen typischen chemischen Verschiebungen und $^2J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten. Die Daten entsprechen denen anderer tertiärer Alkylphosphane [10, 11, 15].

Tab. I. ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Liganden $\text{R}_2\text{M}'(\text{OCH}_2\text{PMe}_2)_x(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_{2-x}$ (R = Me, Ph; M' = Si, Ge; x = 0, 1, 2) und ihrer Vorstufen; δ in ppm, J in Hz; Lösungsmittel: C_6D_6 ; ^1H -Anteil mit $\delta = 7,27$ ppm als innerer Standard; $\delta(\text{P})$ rel. zu 85-proz. H_3PO_4 .

Verb. Nr.	Kurzformel	$\delta(\text{H})$ $\text{R}_2\text{M}'$	$\text{PMe}_2[\text{d}, ^2J(\text{PH})]$	$\text{OCH}_2\text{P}[\text{d}, ^2J(\text{PH})]$	CH_2CH_2	andere	$\delta(\text{P})$ PMe_2
2	$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{OH}$	–	1,02 (d; 2,10)	3,75 (d; 7,86)	–	4,35(OH) ^b	–37,8
3	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCP})_2$	0,15(s)	0,99 (d; 2,75)	3,86 (d; 7,25)	–	–	–46,5
4	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OCP})_2$	7,50(m)	0,96 (d; 2,75) ^c	3,97 (d; 7,00)	–	–	–45,7
5	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCP})\text{Vi}$	0,19(s)	0,95 (d; 3,00)	3,89 (d; 7,50)	–	6,01(m, Vi)	–49,0
6^a	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCP})\text{CCP}$	0,14(s)	0,98 (d; 2,70)	3,75 (d; 7,00)	1,02(m)	–	–49,0 ^d
			0,94 (d; 2,70)				–47,0 ^e
7	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CCP})_2$	0,04(s)	0,96 (d; 2,90)	–	0,93(m)	–	–42,3
8	$\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OCP})_2$	0,42(s)	1,03 (d; 2,87)	3,92 (d; 7,25)	–	–	–48,1
9	$\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{OCP})_2$	7,36(m)	0,96 (d; 3,20)	3,96 (d; 7,20)	–	–	–46,2
10	$\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OCP})\text{Vi}$	0,31(s)	0,94 (d; 3,00)	3,75 (d; 7,63)	–	6,01(m, Vi)	–49,1
11^a	$\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OCP})\text{CCP}$	0,30(s)	1,02 (d; 2,80)	3,81 (d; 7,25)	1,15(m)	–	–49,0 ^d
			0,86 (d; 2,50)				–48,1 ^e
12	$\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CCP})_2$	0,22(s)	0,97 (d; 2,90)	–	1,11(m)	–	–47,5

^a Das erste Wertepaar ist der Me_2P -Resonanz der OCPMe_2 -, das zweite der CCPMe_2 -Gruppe zuzuordnen; ^b δ -Wert stark konzentrationsabhängig; ^c Signalform konzentrationsabhängig; ^d OCPMe_2 ; ^e CCPMe_2 .

Die Signale der Ethylenprotonen der Liganden **6**, **7**, **11** und **12** sind auf der Basis eines AA'BB'X-Spinsystems zu diskutieren. Die Phenylgruppen der Verbindungen **4** und **9** liefern ebenso wie die Vinylsubstituenten der Halbliganden **5** und **10** charakteristische Spektren höherer Ordnung. Die tabellierten δ -Werte geben die Mitte der komplexen Signalmuster an.

Aus der Lage der Resonanzsignale lassen sich für die zentrale Frage der Lewis-Acidität der Zentren M' folgende Tendenzen ableiten:

- Die Signale der Me₂Ge-Protonen sind gegenüber denen der Me₂Si-Verbindungen zu tieferem Feld verschoben. Dieses Ergebnis spricht für eine größere Acidität des Ge-Zentrums unter dem Einfluß der induktiv wirksamen Substituenten. Am größten fällt der Unterschied der chemischen Verschiebungen bei den Liganden Me₂M'(OCH₂PMe₂)₂ (M' = Si, Ge) aus. Als Ursache dafür ist der partielle Doppelbindungscharakter der SiO-Bindungen [(p-d) π -Rückbindung] anzusehen. In Einklang mit dieser Interpretation ergibt sich für die Differenzen

$$\Delta\delta = \delta(\text{Me}_2\text{Ge}) - \delta(\text{Me}_2\text{Si})$$

die Abstufung Me₂M'(CH₂CH₂PMe₂)₂
 < Me₂M'(OCH₂PMe₂)(CH₂CH₂PMe₂)
 < Me₂M'(OCH₂PMe₂)₂.

- Die δ_{H} -Werte der OCH₂-Gruppen folgen dem gleichen Trend und bestätigen die gegebene Deutung.

- Trotz der großen Entfernung von den M'-Zentren wird schließlich die gleiche Tendenz – allerdings abgeschwächt – auch für die Protonensignale der PMe₂-Donorgruppen beobachtet. Ob und in welchem Umfang sich dies auf die Koordinationsfähigkeit auswirkt, dürfte sich aus den Koordinationsverschiebungen ableiten lassen.

2. ³¹P-NMR-Spektren

Tab. I enthält die ³¹P-NMR-Daten der Liganden **3**, **4**, **6–9**, **11** und **12** sowie der Vorstufen **5** und **10**. Die Registrierung der Spektren erfolgte generell unter ¹H-Breitband-Entkopplung mit P(OMe)₃ als externem Standard.

Die beiden Phosphoratome der Liganden **6** und **11** sind chemisch und magnetisch nicht äquivalent und führen im ³¹P-NMR-Spektrum zu zwei Signalen gleicher Intensität, von denen das bei höherem Feld liegende der OCH₂PMe₂-Gruppe zuzuordnen

ist [11]. Für die Verbindungen **2–5**, **7–10** und **12** wird jeweils ein Singulett bei hohem Feld beobachtet, ein Bereich, der für dreibindigen Phosphor mit Alkylsubstituenten charakteristisch ist [16, 17].

Experimentelles

1. Allgemeine Arbeitstechnik

Bezüglich der Arbeitstechniken und der für die Spektroskopie eingesetzten Geräte sei auf eine frühere Mitteilung verwiesen [10].

2. Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen Me₂SiCl₂, Me₂Si(Vi)Cl, Ph₂SiCl₂, Ph₂GeCl₂, NMe₃ und (CH₂O)_n sind im Handel erhältlich und werden vor der Verwendung gegebenenfalls durch Destillation oder Vakuumkondensation gereinigt. Me₂PH [18], Me₂PCH₂OH [10] und Me₂GeCl₂ [19, 20] werden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die vinylierten Vorstufen R₂M'(Vi)Cl bzw. R₂M'Vi₂ sind durch Umsetzung der M'Cl-Verbindungen (evtl. unter Nutzung von Me₂N-Schutzgruppen) mit Vinyl-Grignardreagenzien zugänglich.

3. Synthese der Liganden

3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Liganden R₂M'(OCH₂PMe₂)₂ (**3**, **4**, **8**, **9**)

In einem 500 cm³ Schlenkkolben wird das jeweilige Chlorsilan oder Chlorgerman vorgelegt. Dann wird der Kolben unter Kühlung auf –196 °C evakuiert und Hydroxymethyldimethylphosphan **2** sowie eine äquimolare Menge NMe₃ oder NEt₃ aufkondensiert. Die Reaktionsmischung wird anschließend mit Hilfe eines Methanol/Trockeneis-Bades innerhalb von 15 h von –78 °C auf R.T. gebracht. Nach Zugabe von 60 ml *n*-Pentan wird die Mischung 12 h bei R.T. gerührt und dann durch Filtration vom Ammoniumsalz getrennt. Das Filtrat wird durch Vakuumkondensation vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt durch Kurzwegdestillation gereinigt. Tab. III gibt die eingesetzten Mengen, die Ausbeuten und Siedepunkte der Liganden wieder.

3.2 Darstellung der Halbliganden Me₂M'(OCH₂PMe₂)Vi (**5**, **10**)

In einem 500 ml Schlenkkolben wird das Hydroxymethyldimethylphosphan **2** vorgelegt; unter Kühlung (–196 °C) evakuiert, wird der Kolben nacheinander mit 80 ml *n*-Pentan und äquimolaren Mengen an Me₂Si(Vi)Cl oder Me₂Ge(Vi)Cl

Tab. II. Synthese der Liganden $R_2M'(OCH_2PMe_2)_x(CH_2CH_2PMe_2)_{2-x}$ ($R = Me, Ph$; $M' = Si, Ge$; $x = 0, 1, 2$) und ihrer Vorstufen: Umsätze, Ausbeuten, Bestrahlungszeiten und Siedepunkte^a.

Verb. Nr.	$R_2M'XY$ R	M'	X	Y	Menge (g/mmol)	Rk.-Partner ^b (g/mmol)	Bestr. Zeit (h)	Ausbeute (g/mmol/%)	Sdp. bei 10^{-3} mbar (°C)
3	Me	Si	Cl	Cl	4,9/38,0	A; 7,0/76,0		4,9/20,6/54,3	70
4	Ph	Si	Cl	Cl	7,5/29,6	A; 5,4/59,2		4,2/11,5/39,0	105
5	Me	Si	Cl	Vi	7,6/63,3	A; 5,8/63,3		6,1/34,7/54,9	67
6	Me	Si	OCP	Vi	3,8/21,6	B; 1,5/23,7	36	3,7/15,5/72,0	56
7	Me	Si	Vi	Vi	4,5/40,2	B; 5,5/88,4	48	8,4/35,6/89,0	52
8	Me	Ge	Cl	Cl	6,0/34,6	A; 6,4/69,2		6,8/23,9/69,0	61
9	Ph	Ge	Cl	Cl	5,1/17,2	A; 3,2/34,4		5,2/12,7/73,8	83
10	Me	Ge	Cl	Vi	9,6/57,9	A; 5,3/57,9		6,5/29,6/51,2	56
11	Me	Ge	OCP	Vi	3,0/13,6	B; 0,9/14,9	24	3,4/13,5/88,5	63
12	Me	Ge	Vi	Vi	3,6/22,9	B; 3,2/51,7	40	5,3/19,0/83,0	60

^a Formeln der Verbindungen s. Tab. I: Abkürzungen: $R_2M'(OCP)CCP$ bedeutet $R_2M'(OCH_2PMe_2)CH_2CH_2PMe_2$; ^b A = Me_2PCH_2OH , B = Me_2PH .

und Trimethylamin beschickt. Nach Überführung des Kolbens in ein Methanol/Trockeneisbad ($-78^\circ C$) wird eine rasche Reaktion unter Austausch von Cl gegen OCH_2PMe_2 beobachtet; sie verläuft für $Me_2Ge(Vi)Cl$ deutlich heftiger als für die entsprechende Si-Verbindung. Die Reaktionsmischung wird bei $-78^\circ C$ 4 h gerührt und erst dann langsam auf R.T. gebracht. Nach Abtrennung des Ammoniumsalzes durch Filtration und Abdampfung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch Kurzwegdestillation gereinigt. Eingesetzte Mengen, Ausbeuten und Siedepunkte der Halbliganden sind Tab. II zu entnehmen.

3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Liganden

$Me_2M'(OCH_2PMe_2)_x(CH_2CH_2PMe_2)_{2-x}$
(**6**, **7**, **11**, **12**)

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Liganden und der hohen Flüchtigkeit von Me_2PH (**1**) wird die Synthese in geschlossenen Glasampullen mit mehreren Zerschlagventilen durchgeführt. In eine ausgeheizte Ampulle mit Rührstäbchen wird unter Argon die jeweilige Ausgangsverbindung

$[Me_2M'(OCH_2PMe_2)Vi \text{ oder } Me_2M'Vi_2]$ eingebracht und anschließend unter Vakuum die erforderliche Menge Me_2PH (ca. 10% Überschuß) sowie 3 ml *n*-Pentan einkondensiert. Die Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und dann in einer Aluminiumbox unter Rühren mit einer UV-Lampe (Osram HNS/Uofr/10W) bestrahlt. Der Reaktionsablauf wird anhand einer mitbestrahlten NMR-Probe verfolgt. Nach Abschluß der Addition wird die Ampulle unter Vakuum geöffnet; alle leichtflüchtigen Bestandteile werden abkondensiert und das Rohprodukt unter Argon-Atmosphäre in eine Kurzwegdestillationsapparatur überführt. Umsätze, Bestrahlungszeiten, Ausbeuten und Siedepunkte der Liganden sind in Tab. II wiedergegeben. Tab. III faßt die analytischen Daten (C, H) und die massenspektrometrisch ermittelte Molmasse zusammen.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung, den Firmen Bayer AG und Hoechst AG für wertvolle Chemikalien.

Verb. Nr.	Summenformel	% C	% H	M
3	$C_8H_{22}O_2P_2Si$	39,69 (40,01)	8,93 (9,16)	240,29
4	$C_{18}H_{26}O_2P_2Si$	59,14 (59,41)	7,28 (7,14)	364,44
6	$C_9H_{24}OP_2Si$	44,03 (45,39)	9,86 (10,08)	238,32
7	$C_{10}H_{26}P_2Si$	49,57 (50,86)	11,34 (11,01)	236,35
8	$C_8H_{22}GeO_2P_2$	33,23 (33,76)	7,67 (7,73)	284,80
9	$C_{18}H_{26}GeO_2P_2$	52,37 (52,89)	6,09 (6,36)	408,94
11	$C_9H_{24}GeOP_2$	37,45 (38,24)	8,22 (8,49)	282,83
12	$C_{10}H_{26}GeP_2$	42,61 (42,79)	9,26 (9,26)	280,85

Tab. III. Analytische Daten der Liganden; berechnete Werte in Klammern^a.

^a Kurzformeln der Verbindungen in Tab. I.

- [1] Mitteilung XXVI: J. Grobe und S. Göbelbecker, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] J. Grobe und U. Möller, J. Organomet. Chem. **36**, 335 (1972).
- [3] J. Grobe, R. Martin und U. Möller, Angew. Chem. **89**, 257 (1977).
- [4] J. Grobe, W. Hildebrandt, R. Martin und A. Walter, Z. Anorg. Allg. Chem. **592**, 121 (1991).
- [5] J. Grobe und W. Hildebrandt, Z. Anorg. Allg. Chem. **590**, 65 (1990).
- [6] J. Grobe, R. Martin, G. Huttner und L. Zolnai, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [7] J. Grobe, R. Martin, B. Krebs und G. Henkel, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [8] J. Grobe und R. Martin, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [9] M. G. Voronkov und V. P. Baryshok, J. Organomet. Chem. **239**, 199 (1982).
- [10] J. Grobe, N. Krummen und D. Le Van, Z. Naturforsch. **39b**, 1711 (1984).
- [11] J. Grobe und N. Krummen, Z. Naturforsch. **41b**, 1239 (1986).
- [12] J. Grobe, N. Krummen, R. Wehmschulte, B. Krebs und M. Dartmann, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.
- [13] M. Antberg, C. Prengel und L. Dahlenburg, Inorg. Chem. **23**, 4170 (1984).
- [14] J. Grobe und U. Möller, J. Organomet. Chem. **31**, 157 (1971).
- [15] H. H. Karsch und A. Appelt, Z. Naturforsch. **38b**, 1399 (1983).
- [16] B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. M. Slade und R. E. Stainbank, Inorg. Nucl. Lett. **7**, 881 (1971).
- [17] J. A. Connor, J. P. Day, E. M. Jones und G. K. McEwen, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 347.
- [18] A. Trenkle und H. Vahrenkamp, Inorg. Synth. **21**, 180 (1982).
- [19] W. Sundermeyer und W. Verbeek, Angew. Chem. **78**, 107 (1966).
- [20] H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe und M. Kumada, Tetrahedron Lett. **1966**, 5943.