

Preliminary communication

PHOSPHOR- UND ZINNHALTIGE METALLACYCLEN DES PLATINS

H. WEICHMANN

*Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16,
 4020 Halle/S. (D.D.R.)*

(Eingegangen den 9. Juli 1982)

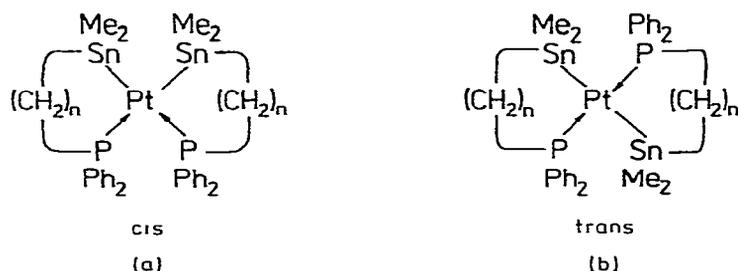
Summary

The synthesis of *cis*- and *trans*- $\{\text{Pt}[\overline{\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{SnMe}_2}]_2\}$ ($n = 2, 3$) is reported, and the structure of the complexes is confirmed by ^{31}P , ^{119}Sn and ^1H NMR spectroscopy.

Übergangsmetallaphosphacycloaliphaten mit dem charakteristischen Strukturelement $\overline{\text{M}-(\text{C})-\text{PR}_2}$ werden seit etwa 1970 intensiv bearbeitet [1]. Analoge Verbindungen, in denen das metallbenachbarte Kohlenstoffatom durch seine schwereren Homologen substituiert ist, sind bisher lediglich in Form der Verbindungen $(\text{CO})_4\text{Mn}\overline{\text{PMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{SiX}_2}$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}$) [2] und $\{\text{Pt}[\overline{\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{SiR}^1\text{R}^2}]_2\}$ [3] bekannt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über organophosphorfunktionelle Zinnorganyle gelang kürzlich die Darstellung von ω -Diorganophosphinoalkylstannanen des Typs $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{X})(\text{CH}_2)_n\text{PR}^1\text{R}^2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}, \text{Alkalimetall}, \text{SnMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{PR}^1\text{R}^2$; $n = 2, 3$) [4], die geeignete Ausgangsverbindungen zur Synthese von phosphorhaltigen Metallacyclen mit einer Metall—Zinn-Bindung darstellen. Durch oxydative Addition der Distannane $[\text{SnMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2]_2$ an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in Benzol oder durch Reaktion von $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{M})(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$; dargestellt aus $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ und Lithium in THF bzw. Natrium in flüss. Ammoniak/Toluol erhält man die Chelatkomplexe I und II als Gemisch aus farblosem *cis*- und gelbem *trans*-Isomeren. In Lösung liegt stets ein Gemisch beider Isomere im Verhältnis von etwa 4/1 vor.

Die Strukturaufklärung und Isomerenzuordnung der Komplexe erfolgt vor allem durch ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen. Das Signalmuster der ^{31}P -NMR-Spektren von Ia, b und IIa, b besteht aus einem Singulett, das von Satelliten aus der Kopplung der Phosphoratome mit den ^{195}Pt - und den ^{119}Sn - bzw. ^{117}Sn -Kernen flankiert ist. Eine eindeutige Isomerenzuordnung ergibt sich aus den P—Sn-Kopplungskonstanten. Die Spektren von Ia und



I a,b: n=2

II a,b: n=3

TABELLE 1

³¹P- UND ¹¹⁹Sn-NMR-DATEN VON I UND II

Verbindung	$\delta(\text{P})^a$ (ppm)	$^1J(\text{P,Pt})$	$J(\text{P}, \sim^{119}\text{Sn})$ (Hz)	$^2J(\text{P,P})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$ (ppm)	$^1J(^{119}\text{Sn}, \text{Pt})$ (Hz)
Ia	68.8	2689.0	1388.8 (trans) 132.4 (cis)	5.2	184.1	7512.7
Ib	62.7	2761.2	127.2	—	268.5	7517.5
IIa	2.8	2425.2	1377.1 (trans) 224.6 (cis)	23.8	-75.4	7333.5
IIb	7.6	2663.6	173.6	—	-20.9	6819.8

^a In Benzol. Referenz: 85% H₃PO₄ (³¹P), Me₄Sn (¹¹⁹Sn). Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung.

IIa zeigen sowohl eine *trans*- als auch eine *cis*-P—Sn-Kopplung, wobei erstere erwartungsgemäss erheblich grösser ist [5]. In Ib und IIb ist dagegen nur eine *cis*-Kopplung möglich.

Gestützt wird die diskutierte Isomerenzuordnung durch das Auftreten einer $^2J(\text{P,P})$ -Kopplung in Ia und IIa, erkenntlich an der Dublettstruktur aller Zinnatelliten in den ³¹P-NMR-Spektren. Sie resultiert daraus, dass die in den Spektren nachweisbare Sn—P-Kopplung aufgrund der natürlichen Häufigkeit der Zinnisotope in solchen Topomeren von I und II auftritt, die nur ein ¹¹⁹Sn- bzw. ¹¹⁷Sn-Isotop enthalten (Topomere mit zwei ¹¹⁹Sn- bzw. ¹¹⁷Sn-Kernen besitzen nur eine Häufigkeit von 0.74 bzw. 0.58%). Dadurch sind die beiden Phosphoratome dieser Topomere im Fall von Ia und IIa nicht mehr äquivalent und koppeln miteinander. Bedingt durch die Molekülgeometrie ist dieser Isotopeneffekt in den ³¹P-NMR-Spektren von Ib und IIb nicht nachweisbar.

Schliesslich entsprechen auch die ¹H-NMR-Daten dem postulierten Strukturvorschlag. Während das Signal der am Zinnatom gebundenen Methylgruppen in Ib und IIb als Singulett erscheint, ist es in Ia und IIa durch Kopplung mit dem *trans*-ständigen Phosphoratom aufgespalten ($^4J(\text{HCSnPtP})$ 0.76 Hz bzw. 0.49 Hz). Die $^3J(\text{HCSnPt})$ -Kopplung hat für Ia und IIa Werte von 8.47 Hz

bzw. 9.40 Hz und für Ib und IIb 4.73 Hz bzw. 5.62 Hz. Die ${}^2J(\text{HC}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten liegen im Bereich von 41.3 bis 43.0 Hz.

Entsprechend der Korrelation zwischen der ${}^1J(\text{P,Pt})$ -Kopplung und dem *trans*-Einfluss der Liganden in Platinkomplexen [6] zeigt ein Vergleich der ${}^1J(\text{P,Pt})$ -Kopplungskonstanten von Ia mit denen der Si-Analoga $\{\text{Pt}[\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{SiR}^1\text{R}^2]_2\}$ (1613–1838 Hz) [3] erwartungsgemäss den deutlich geringeren *trans*-Einfluss von Stannylliganden gegenüber vergleichbaren Silylgruppen.

In der erheblichen Differenz zwischen den ${}^{31}\text{P}$ -Verschiebungswerten für I und II bestätigt sich die allgemein zu beobachtende Erscheinung, dass Phosphorkerne in fünfgliedrigen Metallacyklen bedeutend weniger abgeschirmt sind als in vergleichbaren Sechsringstrukturen [7]. Der analoge Gang der ${}^{119}\text{Sn}$ -Verschiebungswerte von I und II zeigt, dass dieser Effekt nicht nur auf Phosphoratome beschränkt ist, sondern auch bei in komplexcyclischen Ringen enthaltenden Zinnatomen auftritt. Systematische Untersuchungen des Substituenteneinflusses sowie der Ringgrösse auf strukturelle Parameter und das chemische Verhalten der neuen Substanzklasse sind zur Zeit im Gange.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgasatmosphäre ausgeführt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer WP-200 der Firma Bruker.

Zur Synthese der Ausgangsverbindungen $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ und $[\text{SnMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2]_2$ ($n = 2, 3$) vgl. [4]. Darstellung der Komplexe Ia, b und IIa, b. (a) Eine Lösung von 3 mmol $[\text{SnMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2]_2$ ($n = 2, 3$) in 40 ml Benzol tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1/1 zu einer benzolischen Lösung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, wobei sich die Reaktionsmischung von orange nach hellgelb aufhellt. Nach mehrstündigem Stehen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand zur Entfernung des gebildeten PPh_3 mit Ether/Hexan behandelt und anschliessend aus heissem Aceton umkristallisiert. Man erhält I und II als farblose bis gelbe Isomeregemische. Im Falle von I gelingt durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton eine Trennung in die farblose *cis*- (Ia) und zitronengelbe *trans*-Form (Ib).

(b) Aus 3.2 g (8 mmol) $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ und 0.37 g (16 mmol) Natrium wird in 80 ml flüss. NH_3 eine Lösung von $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Na})(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ bereitet, zu der bei -40°C portionsweise eine Suspension von 3.2 g (4 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$ in 50 ml Toluol gegeben wird. Nach Rühren über Nacht bei -40 bis -30°C und Abdampfen des NH_3 verbleibt eine hellgelbe Lösung von I in Toluol. Nach Entfernen des Toluols wird der kristalline Rückstand wie unter (a) beschrieben aufgearbeitet.

Ia: Fp. $182\text{--}184^\circ\text{C}$. Gef.: C, 41.11; H, 4.36. Ib: Fp. $199\text{--}202^\circ\text{C}$. Gef.: C, 41.56; H, 4.56. $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Sn}_2\text{Pt}$ ber.: C, 41.82; H, 4.39%.

IIa, b: Fp. $174\text{--}180^\circ\text{C}$. Gef.: C, 43.21; H, 4.61. $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Sn}_2\text{Pt}$. Ber.: C, 43.11; H, 4.68%.

Literatur

- 1 G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 139; J. Dehand und M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, 18 (1976) 327; M.I. Bruce, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 75; I. Omac, *Coord. Chem. Rev.*, 32 (1980) 235.

- 2 J. Grobe und A. Walter, *J. Organometal. Chem.*, 140 (1977) 325.
- 3 R.D. Holmes-Smith, S.R. Stobart, T.S. Cameron und K. Jochem, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981) 937.
- 4 H. Weichmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- 5 J.F. Nixon und A. Pidcock, *Ann. Rev. NMR Spectrosc.*, 2 (1969) 346.
- 6 A. Pidcock, R.E. Richards und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1707.
- 7 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.