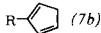


- [1] Biologisch wichtige Passivliganden-Systeme mit cyclisch verknüpften Donorgruppen: Porphyrin- und Corrin-System.
[2] C. Charier, F. Mathey, J. Organomet. Chem. 170, C41 (1979).
[3] C. F. Wilcox Jr., R. R. Craig, J. Am. Chem. Soc. 83, 3866 (1961).
[4] Bei den Verbindungen (3a)-(3b) sowie (6b) handelt es sich jeweils um Gemische von Isomeren, bei denen Cp gemäß (7a) und (7b) mit dem Rest des Moleküls verknüpft ist.



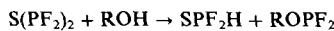
- [5] A. Lüttringhaus, W. Kullik, Makromol. Chem. 44, 669 (1961); Angew. Chem. 70, 438 (1958).

Allgemeine Methode zur Synthese vielzähniger Fluorphosphan-Liganden^{**}

Von Ernest R. Cromie, George Hunter und David W. H. Rankin[†]

Während „einzähnige“ Fluorphosphane wohlbekannte Liganden sind^[1], ist kaum mit vielzähnigen Fluorphosphaphen^[2] gearbeitet worden, und nur wenige derartige Liganden sind leicht erhältlich. Sie interessieren u. a. wegen ihrer unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten. $\text{CH}_3\text{N}(\text{PF}_2)_2$ kann beispielsweise zwei Bindungen zu einem einzigen Metallatom bilden^[3] oder als Brücke zwischen zwei Metallatomen fungieren^[4]. Wir berichten über eine Reaktion, die es ermöglicht, Verbindungen sehr unterschiedlicher Struktur in Fluorphosphane umzuwandeln, die sich als nützliche vielzähnige Liganden erweisen könnten.

Wir haben beobachtet, daß Bis(difluorophosphino)sulfid (1)^[5] mit organischen und anorganischen Mono- und Polyhydroxyverbindungen (2) zu Difluorophosphansulfid (3) und den gesuchten Difluorophosphinoxy-Verbindungen (4) reagiert.

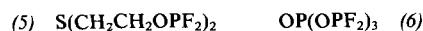


(1) (2) (3) (4)

Das Produkt (4) ist normalerweise weit weniger flüchtig als (3) und kann deshalb leicht in reiner Form erhalten werden. Ein Überschuß der Hydroxyverbindung (2) sollte vermieden werden, da sie mit (3) langsam zu weniger flüchtigen Produkten (SPF_2H , SPHR_2) reagiert.

R kann fast jede organische Gruppe sein, z. B. primäres, sekundäres und tertiäres Alkyl sowie Aryl und Acyl; es können auch anorganische „Hydroxide“ wie Phosphorsäure verwendet werden. Mit 1,2-Diolen wird PF_3 aus den Primärprodukten eliminiert; man erhält 2-Fluor-dioxaphospholane, die ebenfalls als Liganden interessieren könnten.

Ähnliche Reaktionen gelingen auch mit primären und sekundären Aminen und – langsamer – mit Thiolen. Demnach lassen sich aus geeigneten Substraten Produkte mit nahezu jeder gewünschten Anordnung von Fluorphosphinogruppen herstellen. Als typische Beispiele beschreiben wir die Synthesen von Bis[2-(difluorophosphinoxy)ethyl]sulfid (5) und Phosphorylrioxoxytris(difluorophosphans) (6).



[*] Dr. D. W. H. Rankin, E. R. Cromie, G. Hunter
Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council durch Research Studentships (für E. R. C. und G. H.) unterstützt.

Arbeitsvorschrift

(5): 4 mmol (1)^[5] werden in eine gekühlte Glasampulle kondensiert, die 1.7 mmol $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ enthält, und 45 min bei Raumtemperatur belassen. Nach Abziehen der flüchtigen Produkte bei -78°C und Vakuumdestillation bei Raumtemperatur erhält man 1.4 mmol (5) (80%) in reiner Form. (5) läßt sich unter Schutzgas mit einer Injektionsspritze handhaben^[6].

(6): 16.5 mmol (1) werden in eine gekühlte Glasampulle kondensiert, die 4.5 mmol 100% H_3PO_4 enthält. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur verschwindet das feste Material unter Aufschäumen. Nach 30 min werden die flüchtigen Produkte abgezogen; es bleiben 4.3 mmol (6) (95%) als klare, bei -45°C nicht flüchtige Flüssigkeit zurück, die man durch fraktionierende Kondensation im Vakuum isoliert^[7].

Eingegangen am 3. September 1979 [Z 440]

- [1] J. F. Nixon, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 13, 363 (1970), zit. Lit.
[2] C. A. McAuliffe, W. Levenson: Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements. Elsevier, Amsterdam 1979, S. 310, zit. Lit.
[3] R. B. King, J. Gimeno, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 142.
[4] M. G. Newton, R. B. King, M. Chang, N. S. Pantaleo, J. Gimeno, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 531.
[5] Herstellung siehe D. E. J. Arnold, E. R. Cromie, D. W. H. Rankin, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1999.
[6] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.81$ (4 H, t, $J = 7$ Hz), 4.19 (4 H, q, $J_{\text{PH}} = J_{\text{HH}} = 7$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 32.4$ (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz), 62.1 (t \times d, $J_{\text{FC}} = 9$ Hz, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -48$ (d, $J_{\text{PF}} = 1294$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 112$ (t \times t, $J_{\text{PF}} = 1294$ Hz, $J_{\text{PH}} = 7$ Hz); IR (Film): 2970, 2910, 1465, 1425, 1405, 1295, 1200, 1050, 1005, 965, 805, 760, 560 cm $^{-1}$.
[7] $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 108$ (3 P, t \times d, $J_{\text{PF}} = 1385$ Hz, $J_{\text{PP}} = 28$ Hz), -41 (1 P, m); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -38$ (d \times d, $J_{\text{PF}} = 1384$ Hz, $J_{\text{PF}} = 10$ Hz); IR (Gas): 1345, 1042, 988, 867, 728, 529, 469, 399 cm $^{-1}$; $\text{Fp} = -19^\circ\text{C}$, Dampfdruck bei 0°C : 1 Torr.

$^{195}\text{Pt-NMR}$ -Spektroskopie an katalytisch aktiven Komplexen: Extrem große Spin-Spin-Kopplung zwischen Platin und Zinn^{**}

Von Karl-H. Ostoja Starzewski und Paul S. Pregosin[†]

Platin-Phosphan-Komplexe sind in Kombination mit Zinn(II)-chlorid hervorragende Homogenkatalysatoren für Hydrierungs- sowie Hydroformylierungsreaktionen^[1]. Bei der NMR-Untersuchung der aktiven Zwischenstufen^[2] beobachteten wir jetzt an $\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ die mit $^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn}) = 28954$ Hz bisher größte Spin-Spin-Kopplung über eine Bindung hinweg (vgl. Tabelle 1)^[3]

Tabelle 1. $^{195}\text{Pt-NMR}$ -Daten einiger Platin-Zinn-Komplexe [a].

Verbindung	$^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{195}\text{Pt})$	$\Delta\delta$ [b]
$\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ [c]	28954	-4780	-864
$\text{trans-}[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]$ [d]	20410	-5152	-618 [c]
$\text{trans-}[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ [f]	9067	-5302	-426
$\text{trans-}[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2)]$ [f]	10955	-5322	-428
$\text{trans-}[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ [f]	11512	-5195	-354
$\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})=\text{CHCO}_2\text{Et})-\text{(SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ [g]	11320	-4771	-469

[a] Chemische Verschiebungen (δ -Werte rel. Na_2PtCl_6 ext.) und Kopplungskonstanten (in Hz). [b] $\Delta\delta = \delta[\text{PtX}(\text{SnCl}_3)(\text{PR}_3)_2] - \delta[\text{PtX}(\text{Cl})(\text{PR}_3)_2]$. [c] In CD_2Cl_2 bei -40°C . [d] In $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ bei -50°C . [e] $\delta[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2] - \delta[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ geteilt durch 2. [f] In CD_2Cl_2 bei -70°C . [g] In CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur.

[*] Dr. P. S. Pregosin, Dr. K.-H. Ostoja Starzewski
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Prof. L. M. Venanzi danken wir für Diskussionsbeiträge.

Die Unterschiede der $^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn})$ -Werte der Verbindungen *trans*-[PtH(SnCl₃)(PEt₃)₂], *trans*-[Pt(SnCl₃)₂(PEt₃)₂] und *trans*-[PtCl(SnCl₃)(PEt₃)₂] lassen sich anhand des „Transefekts“ der Liganden (H > SnCl₃ > Cl)^[4] deuten. Dieser Effekt ist für H- und C-Liganden ähnlich^[4], was sich in den Kopplungskonstanten 11512 bzw. 11320 Hz für *trans*-[PtH(SnCl₃)(PPh₃)₂] und *trans*-[PtL(SnCl₃)(PPh₃)₂], L = C(CO₂Et) = CHCO₂Et, widerspiegelt.

Der große Absolutwert von $^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn})$ kann nach einer von Pople und Santry angegebenen^[5] Beziehung zum Fermi-Kontakt-Term

$$^1J(\text{AB}) \sim \gamma_A \gamma_B |\Psi_{nsA}(0)|^2 |\Psi_{nsB}(0)|^2 \pi_{AB}$$

$$\pi_{AB} = \sum_i^{\text{voll leer}} \sum_j ({}^3\Delta E_{i-j})^{-1} C_{iA} C_{jA} C_{iB} C_{jB}$$

interpretiert werden: Die relativ großen gyromagnetischen Verhältnisse $\gamma_A \gamma_B$ für Zinn^[6] und Platin ergeben zusammen mit den für Schwermetalle zu erwartenden^[7] großen Werten der Terme $|\Psi(0)|^2$ ein Produkt, dessen Betrag viel höher ist als für die meisten anderen Kerne. So beträgt $^1J(\text{X}^{119}\text{Sn})$ für X = ¹H, ³¹P oder ²⁰⁷Pb beispielsweise 1744 (Me₃SnH)^[8a], 460–832 (Me₃SnPRR)^[8b] bzw. 3570 Hz (Me₃SnPbMe₃)^[8a]. Auch die Anwesenheit von drei elektronenabziehenden Cl-Substituenten am Sn-Atom trägt zur Vergrößerung der Kopplungskonstante bei^[7], da π_{AB} in diesem Fall zunimmt, was sich auf einen höheren s-Anteil der Metall-Metall-Bindung zurückführen lässt.

Die $\delta(^{195}\text{Pt})$ -Werte ändern sich beim Austausch eines Liganden Cl⁻ durch SnCl₃ um mehrere hundert ppm zu höherem Feld, z. B. von –3916 für *trans*-[PtCl₂(PEt₃)₂] zu –4780 für *trans*-[PtCl(SnCl₃)(PEt₃)₂], was die außerordentliche Empfindlichkeit der ¹⁹⁵Pt-Resonanz gegen Veränderungen der Koordinationssphäre demonstriert. Zur Aufklärung der Molekülstruktur derartiger katalytisch aktiver Systeme empfiehlt sich daher die ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektroskopie als Methode der Wahl.

Eingegangen am 1. Oktober 1979 [Z 442]

- [1] H. Itatani, J. C. Bailar Jr., Int. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 11, 146 (1972); I. Schwager, J. F. Knifton, J. Catal. 45, 256 (1976); J. F. Knifton, J. Org. Chem. 41, 793 (1978).
- [2] Vgl. P. S. Pregosin, S. N. Sze, Helv. Chim. Acta 61, 1848 (1978).
- [3] Vor kurzem wurde für den Komplex (Ph₃MeP)₂[PtCl₂(SnCl₃)₂] ein $^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn})$ -Wert von 27646 Hz gemessen: J. H. Nelson, R. Rudolph, persönliche Mitteilung. Für (Bu₄N)₂[PtCl₂(SnCl₃)₂] fanden wir $\delta(^{195}\text{Pt}) = -4212$ (CD₂Cl₂) rel. Na₂PtCl₆ ext. und $^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn}) = 27754$ Hz.
- [4] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, Coord. Chem. Rev. 10, 335 (1973).
- [5] J. A. Pople, D. P. Santry, Mol. Phys. 8, 1 (1964); 9, 311 (1965).
- [6] Im ¹⁹⁵Pt-Spektrum werden ¹¹⁹Sn- und ¹¹⁷Sn-Kopplungen beobachtet. Der Quotient $^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn})/J(^{195}\text{Pt}^{117}\text{Sn})$ ist in Einklang mit dem berechneten Quotienten der gyromagnetischen Konstanten beider Zinnisotope.
- [7] P. S. Pregosin, R. W. Kunz in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld: NMR Basic Principles and Progress, Vol. 16. Springer-Verlag, Berlin 1979.
- [8] a) J. D. Kennedy, W. McFarlane, B. Wrackmeyer, Inorg. Chem. 15, 1299 (1976); b) H. Schumann, H. J. Kroth, Z. Naturforsch. B 32, 876 (1977).

Synthesen mit Metalloid-Derivaten: Herstellung makrocyclischer Dicarbamate

Von Abraham Shanzer, Nava Shochet, Dov Rabinovich und Felix Frolov^[*]

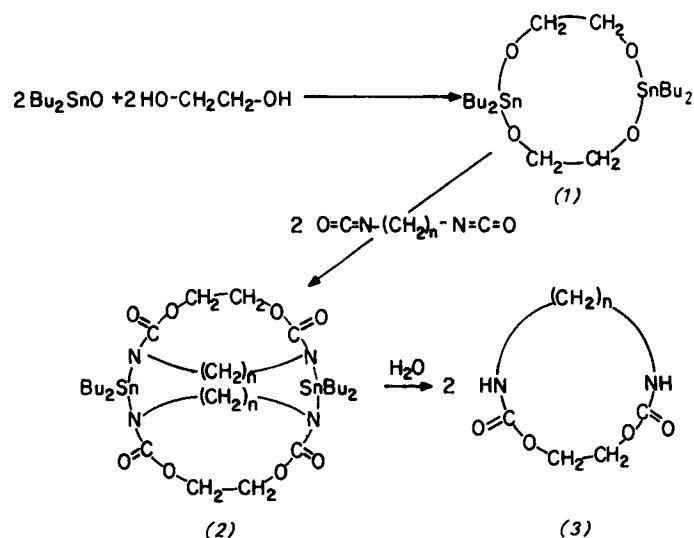
Kondensationsreaktionen lassen sich nur schwierig so lenken, daß cyclische statt polymerer Produkte entstehen^[1]. Zur

[*] Dr. A. Shanzer [+], Dipl.-Chem. N. Shochet
Department of Organic Chemistry, The Weizmann Institute of Science
Rehovot (Israel)

Dr. D. Rabinovich, Dr. F. Frolov
Department of Structural Chemistry, The Weizmann Institute of Science

[+] Korrespondenzautor.

Lösung dieses Problems sind Verdünnungsmethoden^[2a] und Doppelaktivierungsmethoden^[2b] sowie die Verwendung von Quecksilbersalzen^[2c] oder Metall-Templaten^[2d] empfohlen worden. Wir haben eine neue Methode entwickelt, bei der Metalloid-Derivate als kovalent gebundene Template dienen, um welche Ringverbindungen aus acyclischen Vorläufern aufgebaut werden. Nachdem sich die organische Hülle gebildet hat, läßt sich das Metalloid-Templat unter milden Bedingungen abspalten. Die Brauchbarkeit dieser Methode sei am Beispiel der Synthese makrocyclischer Dicarbamate aus Ethylenglykol und Diisocyanaten mit Dibutylzinn als kovalent gebundenem Templat erläutert.



Dibutylzinnoxid wurde mit Ethylenglykol zum bekannten cyclischen Distannoan-Derivat (1)^[3] kondensiert, das sich mit organischen Diisocyanaten unter Einschiebung^[4] der N=C-Gruppe in die Sn—O-Bindung zur tricyclischen Zwischenstufe (2) umsetzt. Mit einigen Tropfen Wasser wird die Sn—N-Bindung^[5] gespalten und das makrocyclische Dicarbamat (3) sowie das Templat freigesetzt. Durch diesen Prozeß sind die Verbindungen (3a), n = 6^[6], und (3b), n = 5, in nur zwei Stufen erhalten worden. Die Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende Spektren. (3a) wurde darüber hinaus durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert (Abb. 1).

Die beiden Carbonylsauerstoffatome in (3a) befinden sich nahezu senkrecht im Abstand von jeweils 1.48 Å über bzw. unter der Molekülebene. Diese Anordnung der Carbonylgruppen, die zu einem polaren Hohlraum führt, scheint typisch für derartige Strukturen zu sein.

Bei cyclischen Peptiden wie Enniatin^[7] ist ebenfalls ein Carbonylsauerstoffatom oberhalb und eins unterhalb des Ringes angeordnet.

Die Bildung der cyclischen Dicarbamate (3) aus Distannoan (1) und Diisocyanaten zeigt die Doppelfunktion des Metalloid-Templats als aktivierende und lenkende Einheit. Die Aktivierung wird durch den elektropositiven Charakter des Zinns bewirkt, durch den sich die Nucleophilie der an Zinn gebundenen Gruppen erhöht^[8]. Die stereochemische Lenkung läßt sich auf die Starrheit der Ringstruktur zurückführen. Die starre Anordnung begünstigt den intramolekularen Ablauf der Reaktion und drängt somit konkurrierende Polymerisationsprozesse zurück. Bei direkter Kondensation von Ethylenglykol mit Hexamethylendiisocyanat (160–170 °C, 8–20 h, Verdünnungsmethode) wurden weniger als 5% (3a) erhalten^[6].