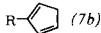


- [1] Biologisch wichtige Passivliganden-Systeme mit cyclisch verknüpften Donorgruppen: Porphyrin- und Corrin-System.
[2] C. Charier, F. Mathey, J. Organomet. Chem. 170, C41 (1979).
[3] C. F. Wilcox Jr., R. R. Craig, J. Am. Chem. Soc. 83, 3866 (1961).
[4] Bei den Verbindungen (3a)-(3b) sowie (6b) handelt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



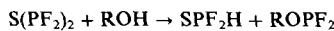
- [5] A. Lüttringhaus, W. Kullik, Makromol. Chem. 44, 669 (1961); Angew. Chem. 70, 438 (1958).

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.

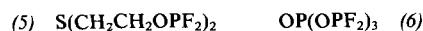


(1) (2) (3) (4)

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.