Z. anorg. allg. Chem. 623 (1997) 264–276

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
© Johann Ambrosius Barth 1997

Alternativ-Liganden. XXXIV [1]

Synthese und Koordinationseigenschaften von P-Donor/Sn-Akzeptor-Liganden

Joseph Grobe*, Elke Maria Reifer, Bernd Krebs, Mechtild Läge

Münster, Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität

Markus Prill

Münster, Institut für Physikalische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1996.

Professor Roger Blachnik zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Donor/Akzeptor-Liganden des Typs $Me_2PCH(R)OSnMe_3$ [R = H (**5**), Me (**6**), Ph (**7**)] wurden durch Umsetzung von Me_3SnCl mit $HOCH_2PMe_2$ bzw. durch Insertion von RCHO in die SnP-Bindung des Stannylphosphans Me_3SnPMe_2 dargestellt. Die neuen Liganden wurden unter Einbeziehung des ethylenverbrückten Vertreters $Me_3SnCH_2CH_2PMe_2$ (**1**) zur Synthese der Chrompentacarbonylkomplexe $Cr(CO)_5Me_2PCH_2CH_2SnMe_3$ (**11**) und $Cr(CO)_5Me_2PCH(R)OSnMe_3$ [R = H (**12**), Me (**13**), Ph (**14**)] genutzt. Zusätzlich wurden unterschiedliche Wege zur Darstellung der Liganden **5–7** in der Koordinationssphäre des $Cr(CO)_5$-Fragments untersucht und dafür die Liganden $Me_2PCH(R)OH$ [R = H (**5′**), Me (**6′**), Ph (**7′**)] und die Komplexe $Cr(CO)_5Me_2PCH(R)OH$ [R = H (**15**), Me (**16**), Ph (**17**)], $Cr(CO)_5Me_2PSnMe_3$ (**18**) und $Cr(CO)_5PMe_2H$ (**19**) dargestellt. Als geeignet erwiesen sich die zweistufige Umsetzung von **15–17** mit ^nBuLi zu $Cr(CO)_5Me_2PCH(R)OLi$, gefolgt von der Reaktion mit Me_3SnCl, und die Kondensation von **15–17** mit Me_3SnCl unter Verwendung von NEt_3 als Hilfsbase. Die Liganden **5–7** werden schließlich noch mit Schwefel zu den Phosphansulfiden $Me_2P(S)CH(R)OSnMe_3$ [R = H (**8**), Me (**9**), Ph (**10**)] umgesetzt. Zur Charakterisierung und zur Absicherung der Bindungsbeschreibung dienen analytische (C, H) und spektroskopische Untersuchungen (NMR, IR, MS, Mößbauer) sowie für **7** eine Röntgenbeugungsanalyse an Einkristallen.

Alternative Ligands. XXXIV [1]

Synthesis and Ligating Properties of P-Donor/Sn-Acceptor Ligands

Abstract. Donor/acceptor ligands of the type $Me_2PCH(R)OSnMe_3$ [R = H(**5**), Me (**6**), Ph (**7**)] have been prepared by reaction of Me_3SnCl with $HOCH(R)PMe_2$ and insertion of RCHO into the SnP bond of the stannylphosphane Me_3SnPMe_2, respectively. The new ligands, including the ethylen-bridged analogue $Me_2PCH_2CH_2SnMe_3$ (**1**), were used for the synthesis of the pentacarbonyl chromium complexes $Cr(CO)_5Me_2PCH_2CH_2SnMe_3$ (**11**) and $Cr(CO)_5Me_2PCH(R)OSnMe_3$ [R = H (**12**), Me (**13**), Ph (**14**)]. In addition, different routes were investigated to prepare the ligand **5–7** in the coordination sphere of the $Cr(CO)_5$-fragment. For this purpose the ligands $Me_2PCH(R)OH$ [R = H (**5′**), Me (**6′**), Ph (**7′**)] and the complexes $Cr(CO)_5Me_2PCH(R)OH$ [R = H (**15**), Me (**16**), Ph (**17**)], $Cr(CO)_5Me_2PSnMe_3$ (**18**) and $Cr(CO)_5PMe_2H$ (**19**) were prepared. Suitable pathways were found in the two-step process of **15–17** with ^nBuLi to give $Cr(CO)_5Me_2PCH(R)OLi$, followed by reaction with Me_3SnCl, and the condensation of **15–17** with Me_3SnCl using NEt_3 as base. Besides ligands **5–7** were transformed to the corresponding phosphane sulfides $Me_2P(S)CH(R)OSnMe_3$ [R = H (**8**), Me (**9**), Ph (**10**)] by reaction with sulfur. Analytical (C, H) and spectroscopic investigations (NMR, IR, MS,

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. J. Grobe
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8
D-48149 Münster

Mößbauer), in addition to an X-ray diffraction study of **7**, were performed to characterize the new compounds and to deduce information on structure and bonding.

Keywords: P-Donor/Sn-Acceptor Ligands; Pentacarbonyl Chromium Complexes

Einleitung

In einer früheren Mitteilung dieser Reihe [2] wurde über die Synthese der Phosphanliganden $Me_2PCH_2CH_2SnMe_3$ (**1**) und $(Me_2PCH_2CH_2)_2SnMe_2$ (**2**) sowie über die Darstellung der Rhodium(I)-Komplexe $RhCl(CO)(Me_2PCH_2CH_2SnMe_3)_2$ (**3**) und $RhCl(CO)(Me_2PCH_2CH_2)_2SnMe_2$ (**4**) berichtet. Verbindung **4** erwies sich als überraschend labil und konnte nur in Lösung spektroskopisch charakterisiert, aber nicht in Substanz isoliert werden. Die beobachtete Zerfallsreaktion wurde einer oxidativen Addition unter SnC-Bindungsspaltung zugeschrieben. Der Untersuchung von „Metall-Base"/Zinn-Wechselwirkungen mit P-Donor/Sn-Akzeptor-Liganden sind deshalb gewisse Grenzen gesetzt. Die bei der Koordination verzeichneten Schwierigkeiten werden durch Probleme bei der Synthese der Liganden zusätzlich vergrößert, da insbesondere die Einführung der Dimethylphosphanomethoxygruppen die Tendenz zur Bildung intra- und/oder intermolekularer Addukte erhöht. So lassen sich die Verbindungen $MeSn(OCH_2PMe_2)_3$ [3] bzw. $Ph_2Sn(OCH_2PMe_2)_2$ [4] zwar herstellen, aber nur in koordinierenden Lösungsmitteln wie Methanol als Monomere identifizieren.

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziel unternommen, in systematischen Untersuchungen zunächst geeignete Wege zur Synthese einzähniger Liganden des Typs $Me_2PCH(R)OSnMe_3$ (R = H, Me, Ph) zu entwickeln und ihr Koordinationsverhalten zu prüfen, um auf dieser Grundlage dann Dipod- und Tripod-Liganden darzustellen oder in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen aufzubauen. Wir berichten hier über die Synthese der einzähnigen Liganden und ihrer Chrompentacarbonyl-Komplexe.

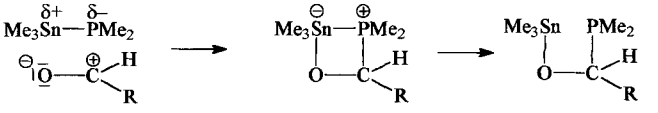
Darstellung der Liganden $Me_2PCH(R)OSnMe_3$ [R = H (5), Me (6), Ph (7)]

Die Synthese des Liganden **5** erfolgte zunächst nach dem bei den Silicium- und Germanium-Chelatliganden $R_2M'(OCH_2PMe_2)_n(CH_2CH_2PMe_2)_{2-n}$ bewährten Verfahren durch Alkoholyse der SnCl-Funktion mit Me_2PCH_2OH in Gegenwart von Triethylamin als Abfangreagenz für HCl [5, 6]. Gl. (1) und (2) geben den Reaktionsweg wieder.

$$Me_2PH + 1/x\,(CH_2O)_x \rightarrow Me_2PCH_2OH \quad (1)$$

$$Me_3SnCl + HOCH_2PMe_2 + NEt_3 \rightarrow \underset{\mathbf{5}}{Me_2PCH_2OSnMe_3} + [NEt_3H]Cl \quad (2)$$

Die Isolierung der gewünschten Verbindung aus dem Reaktionsgemisch bereitet wegen der Eduktreste und des voluminösen Ammoniumsalzniederschlags erhebliche Schwierigkeiten. Deshalb wird als Alternative die Insertion der Aldehyde in die polare SnP-Bindung des Trimethylstannyl-dimethylphosphans überprüft. Die Einschiebungsreaktion verläuft wahrscheinlich über einen polaren Vierzentren-Mechanismus gemäß Gl. (3), [7, 8].



[R = H(**5**), Me (**6**), Ph (**7**)] (3)

Die Umsetzung wird in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt und erfolgt bei Verwendung eines geringen Überschusses an Me_3SnPMe_2 bei Raumtemperatur quantitativ, d. h. unter vollständigem Verbrauch des Aldehyds. Die Verbindungen **5–7** werden durch Abziehen der leichter flüchtigen Komponenten Me_3SnPMe_2 und Toluol im Vakuum als farblose, hochviskose Flüssigkeiten in reiner Form erhalten. Sie sind äußerst luft- und hydrolyseempfindlich und besitzen einen sehr unangenehmen Geruch.

Wird der Aldehyd im Überschuß eingesetzt, so bilden sich durch Insertion weiterer Carbonyleinheiten Nebenprodukte, die sich von den Zielverbindungen nicht abtrennen lassen. – Die neuen Verbindungen werden durch NMR- und Mößbauer-spektroskopische Messungen sowie durch analytische Untersuchungen eindeutig charakterisiert.

Charakterisierung der Liganden

1. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Da die Beurteilung der Ligandeneigenschaften vor allem auf den bei der Koordination an Übergangsmetallen beobachteten Datenänderungen $\Delta\delta = \delta_{Komplex} - \delta_{Ligand}$ und $\Delta J = J_{Komplex} - J_{Ligand}$ basiert, werden mit Ausnahme von ^{17}O die Spektren aller magnetischen Kerne der neuen Verbindungen registriert. In die Untersuchungen wird zum Vergleich auch der Ligand $Me_2PCH_2CH_2SnMe_3$ (**1**) mit einbezogen. Bei den Vertretern $Me_2PCH(R)OSnMe_3$ (**5–7**) ist wegen der erhöhten Lewis-Acidität des Zinns evtl. mit intra- oder intermolekularen P → Sn- oder O → Sn-Wechselwirkungen zu rechnen.

In Tab. 1 sind die ^1H-NMR-Daten der Liganden **1** und **5–7** sowie der Vorstufen $Me_2PCH(R)OH$ (**5'–7'**)

Tabelle 1 ^{1}H-NMR-Daten der Liganden **1** und **5–7** sowie ihrer Vorstufen $Me_2PCH(R)OH$ (**5′–7′**); δ in ppm, J in Hz; Lösungsmittel: C_6D_6, δ_H = 7,20 ppm

Ligand	$\delta(PMe_2)$	$^2J_{PH}$	δ(CHR)	$^2J_{PH}$	δ(R)	δ(OH)a)	$\delta(SnMe_3)$	$^2J_{SnH}$
1 [2]	0,85 (d)	2,5	0,67–1,55 [b])	–	–	–	0,09 (d) [c])	51,1/53,2
5	1,00 (d)	2,5	3,95 (d)	7,5	–	–	0,24 (s)	55,8
6	0,90/0,99(2 d)	2,7/2,3	3,83 (dq) [d])	6,3	1,30 (dd) [e])	–	0,24 (s)	55,0/57,2
7	0,72/0,81(2 d)	3,5/2,9	4,63 (d)	3,5	6,95 (1 H); 7,07 (2 H); 7,21 (2 H)	–	0,02 (s)	56,7/58,5
5′	0,95 (d)	2,1	3,68 (d)	7,9	–	4,28	–	–
6′	0,86/0,96	[f])	3,74 (m)	[f])	1,30 (dd) [g])	3,41	–	–
7′[h])	0,68/0,81	[f])	4,52	[f])	7,04; 7,07; 7,18	3,30	–	–

[a]) δ(OH) ist konzentrationsabhängig; [b]) $\delta(CH_2CH_2)$: AA′BB′X-Spinsystem; [c]) $^5J_{PH}$ = 0,4 Hz; [d]) $^3J_{HH}$ = 6,4 Hz; [e]) $^3J_{PH}$ = 13,2 Hz; $^3J_{HH}$ = 6,6 Hz; [f]) Kopplung nicht aufgelöst; [g]) $^3J_{PH}$ = 12,9 Hz; $^3J_{HH}$ = 6,9 Hz; [h]) d_8-Toluol; δ_H = 2,03; 6,98; 7,00; 7,09 ppm.

zusammengefaßt. Die Protonenresonanzspektren weisen gut separierte Signale auf, die sich den Baugruppen eindeutig zuordnen lassen. Lediglich die Ethylenprotonen von **1** bilden ein kompliziertes Spinsystem des Typs AA′BB′X [9], auf dessen Auswertung hier allerdings verzichtet wird. Bei den CH(R)O-Systemen [R = Me(**6**/**6′**), Ph (**7**/**7′**)] führt die Chiralität des C-Atoms zur Aufhebung der magnetischen Äquivalenz der beiden P-Methylgruppen (Diastereotopie), so daß im ^{1}H-NMR-Spektrum zwei Dublettsignale auftreten. Die Kopplungskonstanten $^2J_{PC}$ der Me_2P-Gruppen von **6** und **7** entsprechen mit Werten zwischen 2,5 und 3,5 Hz denen von Dimethylalkylphosphanen [10, 11], schließen also signifikante Donor/Akzeptor-Wechselwirkungen aus. Der induktive Einfluß der Sauerstoffbrücke führt für die Protonen der CHR-Gruppe im Vergleich zu **1** zu Tieffeld-Verschiebungen. Die ^{1}H-NMR-Signale der Me_3Sn-Fragmente weisen δ_H- und $^2J_{SnH}$-Kopplungen auf, die für tetraedrische Me_3SnX-Verbindungen typisch sind.

Die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren von **1** und **5–7** enthalten Signale im Bereich von –27,7 bis –48,8 ppm und stimmen mit den Daten für ähnliche Liganden sowie alkylsubstituierte Phosphane überein. Die $OSnMe_3$- bzw. OH-Gruppen in **5–7** bzw. **5′–7′** führen im Vergleich zu **1** zu einer Tieffeldverschiebung der Phosphorresonanzen. In gleicher Richtung wirkt sich der Ersatz eines H-Atoms in der Oxymethylengruppe durch Me oder Ph aus. Die ^{31}P-Singulett-Signale sind von Zinnsatelliten umrahmt, die die direkte Bestimmung der $^3J_{SnP}$-Kopplung ermöglichen. Die ermittelten Werte stimmen mit denen der $^{119}Sn\{^1H\}$-NMR-Spektren gut überein (Daten zusammen mit denen der Komplexe in Tab. 3).

Die Ergebnisse der $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Untersuchungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Zuordnung der Signale erfolgt durch Vergleich mit den Resonanzen ähnlicher Verbindungen [12]. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten $^1J_{PC}$ und $^2J_{PC}$, die nach Literaturangaben [13] negativ (^1J) bzw. positiv (^2J) sind, wurden nicht bestimmt. Bei Alkylzinnverbindungen kommen den $^1J_{SnC}$-Kopplungen positive, den $^2J_{SnC}$ negative Werte zu [14]. Die ^{13}C-Signale der Me_2P-Gruppe erscheinen bei **1** und **5–7** als Dubletts, während bei **6**/**6′** und **7**/**7′** infolge der Chiralität des C-Atoms der CH(R)-Brücke zwei Dubletts auftreten. Die chemischen Verschiebungen δ_C liegen mit Werten zwischen 9,45 und 14,05 ppm und $^1J_{PC}$-Kopplungen von 12,9–18,1 Hz in den für Dimethylalkylphosphane erwarteten Bereichen [15]. Deutlichere Unterschiede in den

Tabelle 2 $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten der Liganden **1**, **5–7** und der Vorstufen $Me_2PCH(R)OH$ (**5′–7′**); δ in ppm, J in Hz; Lösungsmittel [a]): d_8-Toluol, δ_C = 20,4; 125,2; 128,0; 128,9; 137,5 ppm; C_6D_6, δ_C = 128 ppm

Ligand	$\delta(PMe_2)$	$^1J_{PC}$	δ(CHR)	$^1J_{PC}$	δ(R)	$^2J_{PC}$	$\delta(SnMe_3)$	$^1J_{SnC}$
1	14,05 (d)	16,4	29,66 (d) [b])	11,4	6,30 (d) [c])	12,8	–9,63 (d) [d])	306,5/321,6
5 [e])	9,76 (d)	12,9	66,89 (d)	6,8	–	–	–3,83 (s)	393,2/411,3
6	9,45/10,87(2 d)	16,2/15,6	72,87 (d)	4,9	23,47 (d)	19,7	–3,33 (s)	378,9/396,3
7	10,43/11,47(2 d)	18,1/17,3	81,35 (d)	5,8	127,32; 127,37; 128,70; 146,8 (d)	9,0	–3,20 (s)	376,9/394,5
5′	9,90 (d)	12,4	63,85 (d)	10,4	–	–	–	–
6′	8,99/10,15(2 d)	13,6/12,1	69,29 (d)	[f])	20,68	–	–	–
7′	9,36/10,20(2 d)	16,7/15,3	76,84 (d)	5,6	126,58; 127,01; 128,20; 142,56	–	–	–

[a]) d_8-Toluol bei **1**, **5**, **6** und **7′**; C_6D_6 bei **7**, **5′** und **6′**; [b]) $\delta(CH_2P)$; [c]) $\delta(CH_2Sn)$; [d]) $^1J(^{117/119}SnC)$ = 338,7/354,7 Hz; [e]) $^4J_{PC}$ = 3,1 Hz; [e]) T = 233 K; [f]) nicht aufgelöst.

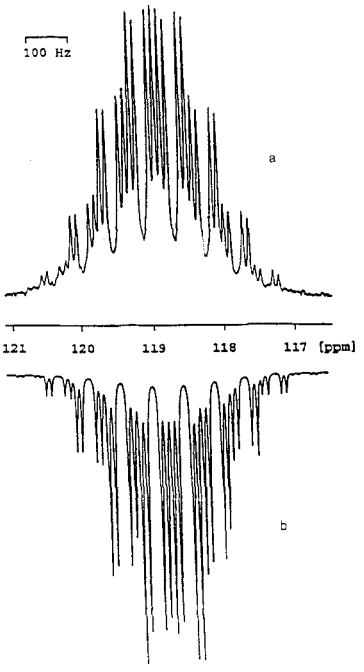


Abb. 1 ^{119}Sn-NMR-Spektrum (a) von $Me_2PCH(Me)OSnMe_3$ (**6**) im Vergleich mit dem simulierten Signal (b)

^{13}C-NMR-Spektren von **1** und **5–7** ergeben sich unter dem Einfluß der O-Brücke für die Me_3Sn-Gruppen: Neben einer Tieffeldverschiebung der ^{13}C-Signale für **5–7** relativ zu **1** werden um mehr als 70 Hz größere $^1J(^{117/119}SnC)$-Kopplungskonstanten registriert. Die $^1J(^{119}SnC)$-Daten sind für die Beurteilung der Koordinations- und Bindungsverhältnisse von Trialkylzinn-Verbindungen Me_3SnX besser geeignet als die $^2J(^{119}SnH)$-Werte [16–18]. Die beobachteten Kopplungen von 322 bis 411 Hz sprechen für tetraedrische Me_3SnCH_2- bzw. Me_3SnO-Baugruppen.

Die ^{119}Sn-NMR-Spektren der Liganden wurden mit und ohne ^{1}H-Entkopplung registriert. Wegen der Dominanz der paramagnetischen Abschirmung ist $\delta(^{119}Sn)$ für Rückschlüsse auf die Koordination und die Bindungsverhältnisse am Zinn weniger gut geeignet als die $^1J(^{119}SnC)$-Kopplung, zumal die chemische Verschiebung relativ stark lösungsmittel-, konzentrations- und temperaturabhängig ist. Die ^{1}H-entkoppelten Spektren weisen infolge der $^3J(^{119}SnP)$-Kopplung Dublettsignale auf; in den nicht entkoppelten Spektren führen die zusätzlichen $^2J(^{119}SnH)$- und $^3J(^{119}SnH)$-Wechselwirkungen zu komplexen Multipletts, die sich bei **5–7** allerdings als Spektren 1. Ordnung interpretieren lassen. Bei **1** sind die Protonen der Ethylenbrücke Anlaß zu einem Spinsystem höherer Ordnung. Auflösbare Kopplungen ergeben sich bei **6** und **7** für die Wechselwirkungen $^{119}Sn/^{31}P$, $^{119}Sn/^1H(CHR)$ und $^{119}Sn/^1H(SnMe_3)$, so daß dddec-Muster resultieren. Abb. 1 zeigt das ^{119}Sn-NMR-Spektrum von **6** im Vergleich mit dem simulierten Signal. Der δ_{Sn}-Wert von 118,9 ppm [rel. zu $\delta(SnMe_4) = 0$] bestätigt die verzerrt tetraedrische Anordnung der Substituenten am Sn [18–20]. Die ^{119}Sn-NMR-Daten sind zusammen mit denen der $Cr(CO)_5L$-Komplexe in Tab. 3 wiedergegeben.

2. *^{119}Sn-Mößbauer-Spektren der Liganden* **1** *und* **5–7**

^{119m}Sn ist das nach ^{57}Fe am meisten verwendete Mößbauer-Nuclid. Es zerfällt mit einer Halbwertzeit von 245 Tagen in einen angeregten Zustand des ^{119}Sn mit dem Kernspin 3/2. Unter Emission von γ-Strahlung (E = 23,875 KeV) wird nach $2{,}67 \cdot 10^{-8}$ s der Grundzustand mit $I = {}^1/_2$ erreicht. Die Energie für die Absorption der γ-Strahlung durch eine konkrete Sn-Verbindung hängt von der chemischen Umgebung des Kerns ab. Dabei unterscheidet man elektrische Monopol- und Quadrupoleinflüsse, die als Isomerieverschiebung IS bzw. Quadrupolaufspaltung QS gemessen werden können. IS wird vom Oxidations- und Valenzzustand, von der Koordinationszahl und der Hybridisierung sowie von der Elektronegativität der Bindungspartner des ^{119}Sn-Isotops bestimmt. QS resultiert aus der Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment des Kerns und einem inhomogenen elektrischen Feld am Kernort, hängt also von der Molekülsymmetrie, dem Oxidationszustand und den Bindungseigenschaften des Mößbaueratoms ab.

Tabelle 3 $^{31}P\{^1H\}$ [a])- und $^{119}Sn\{^1H\}$-NMR-Daten [b]) der Liganden **1** und **5–7** so wie ihrer $Cr(CO)_5L$-Komplexe **11–14**; $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten der Ligandenvorstufen $Me_2PCH(R)OH$ (**5′–7′**) und ihrer $Cr(CO)_5L$-Komplexe; δ in ppm, J in Hz

Ligand	$\delta_P(L)$	$\delta_P(K)$	$\Delta\delta_P$	$\delta(^{119}Sn, L)$	$^3J_{SnP,L}$	$\delta(^{119}Sn, K)$	$^3J_{SnP,K}$	$\Delta\delta_{Sn}$	ΔJ_{SnP}
1	–48,8[2]	20,8	69,6	2,56 (d)	136,9	9,49 (d)	206,4	6,93	69,5
5	–45,9	23,9	69,8	128,48 (d)	41,8	153,19 (d)	53,4	24,71	11,6
6	–34,5	31,9	66,4	118,94 (d)	10,6	142,55 (d)	61,2	23,61	50,6
7	–27,7	33,5	61,2	129,37 (d)	30,2	154,22 [c])	84,3	24,85	54,1
5′	–37,9	22,6	60,5	–	–	–	–	–	–
6′	–35,1	31,2	66,3	–	–	–	–	–	–
7′	–31,5 [d])	33,5	65,0	–	–	–	–	–	–

[a]) Lösungsmittel: C_6D_6; externer Standard: $P(OMe)_3$ mit $\delta_P = 140$ ppm, bez. auf $\delta_P(85\%\ H_3PO_4) = 0{,}0$ ppm; [b]) d_8-Toluol; externer Standard: $SnMe_4$, $\delta(^{119}Sn) = 0{,}0$ ppm (2,33 g $SnMe_4$/1,03 g Lösungsmittel); CPD-entkoppelt; [c]) nicht aufgelöst, $^3J_{SnP}$ aus $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum; [d]) d_8-Toluol.

Tabelle 4 Mößbauer-Parameter der Liganden **1** und **5–7** sowie der $Cr(CO)_5L$-Komplexe **11–13**

Verbindung	Linien-Halbwertsbreite [mm/s]	IS [mm/s]	QS [mm/s]	QS/IS
1	1,0(1)	1,26(3)	0,0	0,0
5	1,08(3)	1,20(1)	2,41(2)	2,01
6	1,04(3)	1,214(8)	2,32(2)	1,91
7	1,05(8)	1,23(3)	2,24(5)	1,82
11	1,0(2)	1,21(5)	0,0	0,0
12	0,9(1)	1,22(4)	2,21(8)	1,81
13	0,89(6)	1,21(2)	2,08(3)	1,72

In Tab. 4 sind die Mößbauer-Parameter von **1** und **5–7** sowie der Komplexe **11–13** (s. u.) wiedergegeben. Die auf Bariumstannat bezogenen Isomerieverschiebungen liegen mit 1,20–1,26 mm/s in dem für Sn^{IV}-Verbindungen typischen Bereich [26]. Die Erniedrigung der Elektronendichte am Sn durch den -I-Effekt des OR'-Substituenten kommt in kleineren Werten für IS zum Ausdruck. Da im Fall von **1** und **11** drei Methylgruppen und eine Ethylenbrücke ein angenähert homogenes elektrisches Feld erzeugen, wird keine Quadrupolaufspaltung beobachtet. Dagegen führt die O-Brücke in **5–7** und **11–13** zu axial symmetrischen Feldern, so daß QS-Werte von 2,24–2,41 mm/s registriert werden. Werte dieser Größenordnung werden auch bei Koordinationszahlen >4 beobachtet [22, 23], sind also nicht charakteristisch für tetraedrisch umgebenes Zinn. Auch das von *Herber* et al. [24] angegebene Kriterium für die Koordinationszahl 4

$$\frac{QS}{IS} \leq 2{,}1$$

kann bestenfalls als Hinweis dienen, da die von *Tzschach* und Mitarbeitern [25] beschriebenen pentakoordinierten Stannatrane ebenfalls QS/IS-Werte <2,1 aufweisen. ^{119}Sn-Mößbauer-Daten bedürfen deshalb häufig zur Absicherung der Strukturaussagen der Ergänzung durch NMR-Untersuchungen. Als sicherster Strukturbeweis ist gegebenenfalls eine Röntgenbeugungsanalyse an Einkristallen heranzuziehen.

3. Kristall- und Molekülstruktur von **7**

7 fällt bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Abkondensieren des Eduktes Me_2PSnMe_3 und des Lösungsmittels nach Aufschmelzen der Reinsubstanz in Form farbloser Kristalle an, die zur zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ gehören. Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur; in Tab. 5 sind ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel zusammengestellt.

Die Umgebung des Zinnatoms zeigt starke Abweichungen von der ideal tetraedrischen Anordnung mit C–Sn–C Winkeln von 110,9(1), 117,6(1) und 119,9(1)°. Die zugehörigen O–Sn–C Winkel liegen deutlich unter dem Tetraederwinkel. Der Sn–O–C Winkel ist mit 121,8(2)° beträchtlich aufgeweitet, die Sn–O-Bindung um 0,04 Å gegenüber der Summe der Einfachbindungsradien von 2,06 Å [26] bzw. im Vergleich zum Sn–O-Abstand in Et_3Sn-OAryl [27] verkürzt. Für die Methylgruppen am Phosphor ergeben sich typische C–P–C Winkel zwischen 98,6 und 100,1°, die mit denen von PMe_3 gut übereinstimmen [28]. Der intramolekulare Sn–P-Abstand ist so groß, daß Donor/Akzeptor-Wechselwirkungen ebenso auszuschließen sind wie intermolekulare Sn–O- bzw. Sn–P-Kontakte: Sn(1)–O(1)* 4,52 Å; P(1)*–Sn(1) 3,76 Å.
(* Symmetrietransformation: 1 – x, 0,5 + y, 1,5 – z).

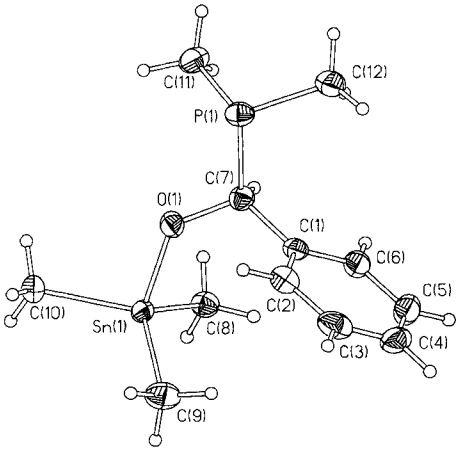


Abb. 2 Molekülstruktur von $Me_2PCH(Ph)OSnMe_3$ (**7**)

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **7**

Sn(1)–O(1)	2,023(2)	C(7)–O(1)–Sn(1)	121,8(1)
Sn(1)–C(8)	2,123(3)	O(1)–Sn(1)–C(8)	101,9(1)
Sn(1)–C(9)	2,139(3)	O(1)–Sn(1)–C(9)	105,1(1)
Sn(1)–C(10)	2,128(3)	O(1)–Sn(1)–C(10)	97,4(1)
O(1)–C(7)	1,415(3)	O(1)–C(7)–C(1)	113,4(2)
P(1)–C(7)	1,873(3)	O(1)–C(7)–P(1)	105,0(2)
P(1)–C(11)	1,840(3)	C(1)–C(7)–P(1)	111,3(2)
P(1)–C(12)	1,837(3)	C(7)–P(1)–C(11)	98,6(1)
C(1)–C(7)	1,509(4)	C(7)–P(1)–C(12)	100,1(1)
		C(11)–P(1)–C(12)	99,6(2)

Derivatisierung der Liganden durch Umsetzung mit Schwefel

Wie die zur Charakterisierung durchgeführten Experimente zeigen, liegt in den Liganden **5** bis **7** in guter Näherung die für Dimethylalkylphosphane bzw. Trimethylalkoxystannane typische Geometrie vor [26–28]. Damit ist das freie Elektronenpaar am Phosphor für Reaktionen, z. B. für die Bildung von Phosphansulfiden, verfügbar. Diese Voraussetzung ist in den von *Tzschach* et al. [29] beschriebenen 1-Organo-5,5-di-t-

Tabelle 6 NMR-Daten der Phosphansulfid-Derivate $Me_3SnOCH(R)PMe_2(S)$ (**8–10**): δ_H, δ_P und δ_C in ppm, J in Hz; Lösungsmittel: C_6D_6 [a])

Verbindung	$\delta_H(PMe_2)$	$^2J_{PH}$	$\delta_H(CHR)$	$^2J_{PH}$	$\delta_H(R)$	$\delta_H(SnMe_3)$	$^2J_{SnH}$	δ_P	$^3J_{Sn}$
8	1,41 (d)	12,9	3,94 (d)	2,0 ± 5%	–	0,25 (s)	57,1	38,2	[d])
9	1,36–1,46 [b])	–	3,99 (dq)	6,6 [c])	1,36–1,46 [b])	0,26 (s)	57,3	45,3	[d])
10	1,22 (d) 1,56 (d)	12,6 12,6	4,97 (d)	6,0	7,13 (m, 1 H); 7,21 (m, 2 H); 7,54 (m, 2 H)	0,21 (s)	57,9	45,7	62
	$\delta_C(PMe_2)$	$^1J_{PC}$	$\delta_C(CHR)$	$^1J_{PC}$	$\delta_C(R)$	$\delta_C(SnMe_3)$	$^1J_{SnC}$		
8	17,19 (d)	53,0	69,44 (d)	50,0	–	–3,62 (s)	382,0 ± 5%		
9	14,34 (d)/17,60 (d)	50,9/54,0	73,24 (d)	69,5	19,20 (d) [e])	–3,04 (s)	385,5/403,4		
10	14,76 (d)/18,09 (d)	51,1/53,8	80,64 (d)	64,6	127,54 (s); 127,59 (s); 127,85 (s); 140,08 (s)	–2,88 (s)	388,2/405,4		

[a]) C_6D_6, δ_H = 7,20 ppm, δ_C = 128,0 ppm; [b]) CCH_3- und PMe_2-Signale überlagert; [c]) $^3J_{HH}$ = 6,6 Hz; [d]) nicht aufgelöst; [e]) $^2J_{PC}$ = 5,1 Hz

butyl-diptych-benzoxaphospha-stannolinen mit transannularer P/Sn-Wechselwirkung, die selbst durch 12-stündiges Erhitzen mit Schwefel in Benzol nicht sulfurierbar sind, nicht erfüllt.

Die Liganden **5–7** reagieren dagegen in Pentan schon bei –40 °C mit Schwefel. Erwärmen auf Raumtemperatur und nötigenfalls 10-minütiges Erhitzen unter Rückfluß liefern die Phosphansulfide gemäß Gl. (4) in quantitativer Ausbeute.

$$Me_2PCH(R)OSnMe_3 + {}^1/_8\,S_8 \rightarrow Me_2P(S)CH(R)OSnMe_3 \quad (4)$$

(**5–7**) [R = H (**8**), Me (**9**), Ph(**10**)]

Die Verbindungen **8–10** werden NMR-spektroskopisch (^1H, ^{13}C, ^{31}P) und analytisch (C, H) charakterisiert (Tab. 6). Die Sulfurierung der Phosphane ist wie erwartet mit einer Tieffeldverschiebung der ^1H- und ^{13}C-Signale sowie mit einer Vergrößerung der $^2J_{PH}$- bzw. $^1J_{PC}$-Kopplung der Me_2P-Gruppen verbunden. Die Bindungsverhältnisse im Me_3SnO-Fragment ändern sich nur unwesentlich. Bei einem Vergleich mit den von *Tzschach* et al. [30] synthetisierten ethylenverbrückten Derivaten $Ph_2P(S)CH_2CH_2SnR_3$ (R = Me, Ph) ergeben sich gute Übereinstimmungen in den δ_P-Werten, jedoch beträchtliche Abweichungen in den $^3J_{SnP}$- und $^1J_{SnC}$-Daten. Dies ist dem Einfluß der O-Brücke zuzuschreiben.

Chrompentacarbonylkomplexe

Für die Koordination zinnhaltiger Phosphanliganden mit Ethylen- oder CH(R)O-Brücken zwischen P und Sn kommen prinzipiell zwei Verfahren in Betracht:

a) Die Substitution eines labilen Liganden L in Vorstufen des Typs $Cr(CO)_5L$ durch die Phosphanliganden **1** und **5–7**,

b) der Aufbau der Liganden in der Koordinationssphäre des $Cr(CO)_5$-Fragments.

*1. Darstellung der $Cr(CO)_5L$-Komplexe (L = **1** und **5–7**) nach dem „indirekten photochemischen Verfahren"*

Da die Liganden $Me_2PCH_2CH_2SnMe_3$ und $Me_2PCH(R)OSnMe_3$ durch Addition von Me_2PH an Me_3SnVi bzw. durch Insertion der Aldehyde RCHO in die PSn-Bindung von Me_2PSnMe_3 gut und in reiner Form zugänglich sind, bietet sich für die Synthese der $Cr(CO)_5$-Komplexe das vielfach bewährte „indirekte photochemische Verfahren" [31, 32] an. Dazu wird eine zwischen –10 und +10 °C erzeugte Lösung des $Cr(CO)_5THF$ bei Raumtemperatur mit dem jeweiligen Liganden umgesetzt und unter Lichtausschluß bis zum Farbumschlag von orange nach gelb (12–24 h) gerührt. IR-Kontrollen zeigen in allen Fällen einen mit der Größe von R zunehmenden Anteil von $Cr(CO)_4L_2$ an.

Zur Klärung der Frage, ob die zweifach substituierten Komplexe durch Überbestrahlung der $Cr(CO)_6$-Lösungen entstehen, wurde die $Cr(CO)_5THF$-Lösung eines $4 \cdot 10^{-3}$ molaren Ansatzes je zur Hälfte mit Me_2PCH_2OH bzw. $Me_2PCH_2OSnMe_3$ umgesetzt. Die IR-Spektren im CO-Valenzbereich belegen, daß nur bei dem zinnhaltigen Liganden der disubstituierte Komplex als Nebenprodukt auftritt.

Da die Monosubstitutionsprodukte $Cr(CO)_5L$ [L = $Me_2PCH_2CH_2SnMe_3$ (**11**), L = $Me_2PCH(R)OSnMe_3$ mit R = H (**12**), Me (**13**), Ph (**14**)] die Hauptmenge der Produktmischung ausmachen, lassen sie sich nach Abziehen des Lösungsmittels und Abtrennung von Resten $Cr(CO)_6$ durch Sublimation mit Pentan aus dem Rückstand extrahieren und aus dem nach Entfernung des Pentans verbleibenden öligen Rückstand bei ca. 75 °C/10^{-3} hPa als blaßgelbe Öle in kleinen Mengen rein isolieren. Sie werden mit Hilfe spektroskopischer Methoden charakterisiert, wobei ein Teil der Untersuchungen an Produktgemischen aus $Cr(CO)_5L$ und $Cr(CO)_4L_2$ durchgeführt wurde. Die vollständige

Charakterisierung von **11–14** ist in Abschn. 3 beschrieben.

2. *Ligandensynthese in der Koordinationssphäre des $Cr(CO)_5$-Fragments*

Die Umsetzung der Liganden **1** und **5–7** mit $Cr(CO)_5THF$ nach dem „indirekten photochemischen Verfahren" führt, wie unter 1. beschrieben, zu einem beachtlichen Anteil an disubstituierten Komplexen. Insbesondere bei den RC(H)O-verbrückten Liganden erwachsen hieraus Ausbeuteverluste und Probleme bei der Aufarbeitung der Produktgemische. Als Alternative wird deshalb die Synthese der Liganden in der Koordinationssphäre des $Cr(CO)_5$-Fragments untersucht, die vor allem im Hinblick auf die geplante Darstellung von Übergangsmetallkomplexen mit P-Donor/Sn-Akzeptor-Dipod- oder -Tripodliganden von Interesse ist. Als Edukte für die Komplexe **11–14** kommen die Vorstufen $Cr(CO)_5L$ mit $L = Me_2PCH(R)OH$ [R = H (**15**), Me (**16**), Ph (**17**)] und Me_2PSnMe_3 (**18**) in Betracht.

2.1 *Synthese der Ausgangskomplexe* **15–18**

Die Darstellung der Edukte **15–18** gelingt mit den unter 1. diskutierten Schwierigkeiten der Bildung von Disubstitutionsprodukten nach dem „indirekten photochemischen Verfahren" in isolierten Ausbeuten zwischen 54 (**15**) und 10% (**17**). Besondere Probleme treten im Fall des Komplexes **18** auf, der als Öl anfällt, sich aber selbst durch Vakuumdestillation nicht in reiner Form isolieren läßt. Als Nebenprodukt liegt der durch Hydrolyse der PSn-Bindung gebildete Komplex $Cr(CO)_5PMe_2H$ vor. Die Produkte sind in Substanz mäßig luft- und lichtempfindlich, werden jedoch in Lösung durch Luftsauerstoff rasch oxidiert.

Die Verbindungen **15–18** werden durch spektroskopische (IR, NMR, MS) und analytische Untersuchungen charakterisiert. Die Daten werden z. T. zusammen mit denen der Zielverbindungen **11–14** diskutiert und in die entsprechenden Tabellen aufgenommen, ansonsten aber im Exp. Teil wiedergegeben.

2.2 *Versuche zur Synthese der Liganden $Me_2PCH(R)OH$ bzw. $Me_2PCH(R)OSnMe_3$ im Komplex*

Da die Darstellung der Edukte $Cr(CO)_5PMe_2CH(R)OH$ (**16–18**) aus $Cr(CO)_5THF$ und den entsprechenden Phosphanen mit zunehmender Größe von R nur in so geringen Ausbeuten gelingt, daß der Aufbau der Liganden **5–7** in der Koordinationssphäre von Chrom in Frage gestellt war, wird die Möglichkeit der Insertion der Aldehyde RC(H)=O in die PH-Bindung von $Cr(CO)_5PMe_2H$ (**19**) überprüft [Gl. (5)].

$$\underset{\mathbf{19}}{Cr(CO)_5PMe_2H} + RCHO \rightarrow \underset{(\mathbf{15\text{–}17})}{Cr(CO)_5PMe_2CH(R)OH} \quad (5)$$

Bei Raumtemperatur ist in NMR-Experimenten weder mit Acetaldehyd noch mit Formaldehyd die gewünschte Umsetzung nachzuweisen. Erst nach Erhitzen des Reaktionsgemisches aus **19** und CH_3CHO auf 44° (2 Wochen) bzw. 50 °C (6 Wochen) läßt sich **16** ^{31}P-NMR- und massenspektrometrisch in geringer Menge detektieren. Wie in anderen Fällen [33] führt also die Koordination des Dimethylphosphans zu einer drastischen Abnahme des Additionsvermögens der PH-Bindung an Carbonylfunktionen.

Für die Synthese der Liganden $Me_2PCH(R)OSnMe_3$ in der Koordinationssphäre von $Cr(CO)_5$-Fragmenten werden die in Gl. (6) bis (9) angegebenen Reaktionen in Betracht gezogen, aber nur exemplarisch untersucht.

$$Cr(CO)_5PMe_2CH(R)OH \xrightarrow[-{}^{n}BuH]{+{}^{n}BuLi} Cr(CO)_5PMe_2CH(R)OLi$$

$$\xrightarrow[-LiCl]{+Me_3SnCl} Cr(CO)_5PMe_2CH(R)OSnMe_3 \quad (6)$$

$$Cr(CO)_5PMe_2CH(R)OH \xrightarrow[-[NEt_3H]Cl]{+Me_3SnCl+NEt_3} Cr(CO)_5PMe_2CH(R)OSnMe_3 \quad (7)$$

$$Cr(CO)_5PMe_2CH(R)OH \xrightarrow[-Me_2NH]{+Me_3SnNMe_2} Cr(CO)_5PMe_2CH(R)OSnMe_3 \quad (8)$$

$$Cr(CO)_5PMe_2SnMe_3 + RCHO \longrightarrow Cr(CO)_5PMe_2CH(R)OSnMe_3 \quad (9)$$

Als günstigstes Verfahren erwies sich die zweistufige Eintopfreaktion nach Gl. (6) in n-Hexan bei 0 °C in Anlehnung an Literaturvorschriften [34], da sich die gewünschten Produkte nach Abtrennung des LiCl-Niederschlags und Abziehen des Lösungsmittels durch Kurzwegdestillation im Vakuum in reiner Form und Ausbeuten bis 70% isolieren lassen. Bei der ebenfalls durchführbaren HCl-Eliminierung aus den Edukten $Cr(CO)_5PMe_2CH_2OH$ (**15**) und Me_3SnCl gemäß Gl. (7) setzt sich der Komplex nur zu etwa 70% um, so daß die Abtrennung des Produktes **12** aus dem Reaktionsgemisch, das neben den Edukten das sehr voluminöse Triethylammoniumsalz enthält, große Probleme bereitet. Wider Erwarten blieb die Spaltungsreaktion der SnN-Bindung im Dimethylaminostannan Me_3SnNMe_2 mit **15** in Benzol als Lösungsmittel [Gl. (8)] ohne Erfolg. Dies überrascht, da sich die NMe_2-Gruppe durch die weniger aciden sekundären Phosphane bzw. Arsane R_2EH in glatter Reaktion ersetzen läßt. Möglicherweise liegt das Edukt Me_3SnNMe_2 in benzolischer Lösung assoziiert vor, so daß der nucleophile Angriff der COH-Gruppe auf das Zinnatom verhindert wird.

Der Reaktionsweg nach Gl. (9) wurde wegen der schlechten Zugänglichkeit des Eduktes **18** nicht näher untersucht, da die Zielverbindungen **11–14** nach anderen Verfahren in hoher Reinheit und akzeptabler Ausbeute verfügbar waren.

3. *Charakterisierung der Komplexe* **11–17**

3.1 *IR-Spektren im CO-Valenzbereich*

IR-spektroskopische Untersuchungen dienten neben der Charakterisierung der $Cr(CO)_5L$-Komplexe zur Kontrolle der „indirekten photochemischen Synthese". Dabei wurde festgestellt, daß als Nebenprodukte in erheblichem Anteil die Verbindungen $Cr(CO)_4L_2$ gebildet werden. Die *cis*-Deri-

Tabelle 7 IR-Spektren [a]) der $Cr(CO)_5L$-Komplexe **11–17** im CO-Valenzbereich sowie Valenzkraftkonst. k [10^{-2} Nm^{-2}]; Lösungsmittel: Cyclohexan; Angaben in cm^{-1}

Komplex	$\nu(A_1^2)$	$\nu(B_1)$	$\nu(A_1^1)$	$\nu(E)$	$\nu(B_1)$ ber.[b])	k_1	k_2	k_i
11	2055 (m)	1970 (vw)	1943 (s)	1930 (vs)	1972	15,46	15,64	0,30
12	2055(m)	1969 (vw)	1938 (sh)	1926 (vs)	1969	15,39	15,60	0,31
13	2055 (m)	1970 (vw)	1938 (sh)	1930 (vs)	1972	15,36	15,65	0,30
14	2050 (m)	1968 (vw)	1935 (sh)	1930 (vs) 1923 (vs)	1968	15,33	15,58	0,29
15	2055 (m)	1973 (vw)	1947 (s)	1933 (vs)	1974	15,53	15,67	0,29
16	2055 (m)	1971 (vw)	1943 (s)	1931 (vs)	1972	15,47	15,65	0,30
17	2055 (m)	1973 (vw)	1943 (sh)	1936 (vs) 1930 (vs)	1974	15,47	15,67	0,29

[a]) Intensitäten: m = mittelstark, vw = sehr schwach, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter
[b]) $\nu(B_1)$ berechnet nach $\nu(B_1) = 1/3[\nu(A_1^2) + 2\nu(E)]$ [41]

vate führen zu dem charakteristischen Vier-Banden-Spektrum [35], für die *trans*-Komplexe wird die erwartete IR-Absorption der Rasse E_u in der Regel von der langwelligen B_2-Bande des *cis*-$Cr(CO)_4L_2$ und/oder der E-Bande des $Cr(CO)_5L$-Derivats überlagert [36], so daß ihr Nachweis nur mit einer zusätzlichen Sonde möglich ist. Aus den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren folgt durch Vergleich mit Literaturdaten, daß neben den Zielverbindungen $Cr(CO)_5L$ generell beide Isomere $Cr(CO)_4L_2$ im Reaktionsgemisch vorliegen, [37–39].

Die CO-Valenzfrequenzen und die nach *Cotton* und *Kraihanzel* [40] ermittelten Kraftkonstanten der in reiner Form isolierten Komplexe **11–17** sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Die Spektren zeigen das für $M(CO)_5L$-Komplexe typische Muster von drei Banden der Rassen A_1^2, A_1^1 und E sowie zusätzlich infolge der Störung der C_{4v}-Symmetrie die eigentlich verbotene Schwingung der Rasse B_1 mit der charakteristischen Frequenz- und Intensitätsabstufung

$$\nu(A_1^2) > \nu(B_1) > \nu(A_1^1) > \nu(E)$$

$$I(E) > I(A_1^1) \gg I(A_1^2) > I(B_1).$$

Aus den Daten der Tab. 7 ergibt sich, daß die Donor/Akzeptor-Eigenschaften der Liganden **1**, **5–7** und $Me_2PCH(R)OH$ (R = H, Me, Ph) im wesentlichen durch die unmittelbaren Bindungspartner des Phosphors bestimmt werden. Der Einfluß des Sauerstoffatoms auf die Bandenlage ist minimal. Deutliche Effekte ergeben sich aus dem sterischen Anspruch des Phenylsubstituenten in den Komplexen **14** und **17**. Die Störung der idealen C_{4v}-Symmetrie führt zur Aufhebung der Entartung der E-Schwingung und damit zur Aufspaltung der E-Bande ($\Delta\nu \approx 6$ cm^{-1}).

Tabelle 8 ^1H-NMR-Daten der $Cr(CO)_5L$-Komplexe **11–17**, δ in ppm, J in Hz; Lösungsmittel: C_6D_6, $\delta_H = 7{,}20$ ppm

Komplex	$\delta(PMe_2)$	$^2J_{PH}$	$\delta(CHR)$	$^2J_{PH}$	$\delta(R)$	$\delta(OH)$[a])	$\delta(SnMe_3)$	$^2J_{SnH}$
11	1,08 (d)	–7,5	0,65–1,65 [b])	–	–	–	0,10 (s)	51,2/53,4
12	1,09 (d)	–7,7	3,83 (d)	–2,5	–	–	0,08 (s)	54,8/57,1
13	1,12/1,13 (2 d)	–7,3/–7,6	3,87 (dq)	–4,6 [c])	1,18 (dd) [d])	–	0,20 (s)	55,1/57,2
14	0,85/1,05 (2 d)	–7,0/–7,4	4,84 (d)	–5,6	6,97; 7,08; 7,10	–	0,08 (d)	55,1/57,3
15	0,89 (d)	–7,8	3,25	[e])	–	0,76	–	–
16	0,88/0,91 (2 d)	–7,9/–7,8	3,35 (m)	–	0,99 [f])	1,03	–	–
17	0,81/0,90 (2 d)	–7,1/–7,2	4,32 (dd)	–3,8 [g])	6,85 (m, 2 H); 7,07 (m, 1 H); 7,09 (m, 2 H)	1,45	–	–
Koordinationseffekte [h])								
11/1	+0,23	–10,0	+0,01	–	–	+0,01	+0,1/+0,2	–
12/5	+0,09	–10,2	–0,12	–10,0	–	–0,16	–	–
13/6	+0,22/+0,14	–10,0/–9,9	+0,04	–10,9 [i])	–0,12 [k])	–0,04	+0,1/±0	–
14/7	+0,13/+0,24	–10,5/–10,3	+0,21	–9,1	+0,02; +0,01; –0,11	+0,06	–1,6/–1,2	–
15/5′	–0,06	–9,9	–0,43	–	–	–3,52	–	–
16/6′	+0,02/–0,05	–	–0,39	–	[l])	–2,38	–	–
17/7′	+0,13/+0,09	–	–0,20	–	–0,33; ±0; +0,05	–1,85	–	–

[a]) δ(OH) ist konzentrationsabhängig; [b]) $\delta(CH_2CH_2)$: AA′BB′X-Spinsystem; [c]) $^3J_{HH} = 6{,}5$ Hz; [d]) $^3J_{PH} = 15{,}6$ Hz; $^3J_{HH} = 6{,}5$ Hz; [e]) Kopplung nicht aufgelöst; [f]) $^3J_{PH} = 15{,}2$ Hz; $^3J_{HH} = 6{,}8$ Hz; [g]) $^3J_{HH} = 3{,}8$ Hz; [h]) $\Delta\delta = \delta_K - \delta_L$; $\Delta J = J_K - J_L$; [i]) $\Delta^3J_{HH} = +0{,}1$ Hz; [k]) $\Delta^3J_{PH} = 2{,}4$ Hz; $\Delta^3J_{HH} = -0{,}1$ Hz; [l]) $\Delta^3J_{PH} = 2{,}3$ Hz; $\Delta^3J_{HH} = -0{,}1$ Hz.

3.2 *NMR-Spektren der Komplexe* **11–17**

3.2.1 *^{1}H-NMR-Spektren*

In den Protonenresonanzspektren der $Cr(CO)_5L$-Komplexe werden ähnliche chemische Verschiebungen δ_H und Kopplungsmuster wie bei den entsprechenden freien Liganden registriert. Tab. 8 gibt die ^{1}H-NMR-Daten der Komplexe und die aus $\Delta\delta = \delta_K - \delta_L$ bzw. $\Delta J = J_K - J_L$ berechneten Koordinationseffekte wieder. Durch die Koordination an das Metall erfahren die Resonanzen der P-Methylgruppen die erwartete Tieffeldverschiebung um 0,09–0,24 ppm. Die Ausbildung der M–P-Bindung ist nach Literaturangaben [42, 43] mit einem Vorzeichenwechsel für die $^2J_{PH}$-Kopplung von + nach – verbunden. Die resultierende Änderung ΔJ liegt deshalb bei ca. –10 Hz. Das Signal der CH(R)-Gruppe der Komplexe **12–14** bzw. **15–17** tritt mit zunehmendem Raumbedarf von R (H, Me, Ph) bei tieferem Feld auf. Die chemische Verschiebung der $SnMe_3$-Protonen ändert sich bei der Koordination der Liganden nur wenig ($\Delta\delta$ = –0,16 bis + 0,06 ppm).

3.2.2 *$^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten*

Die $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren der Komplexe unterscheiden sich von denen der Liganden hauptsächlich durch die zusätzlichen Signale der CO-Gruppen bei ca. 221 ppm und stimmen hinsichtlich der chemischen Verschiebungen und der Kopplungsmuster mit den Resonanzen der jeweiligen Liganden überein. Das ^{13}CO-Signal höherer Intensität (*cis*-CO) besitzt bei $Cr(CO)_5L$-Komplexen im Gegensatz zu den Mo- und W-Analoga [44, 45] eine größere $^2J_{PC}$-Kopplung von etwa 14 Hz als das Signal des *trans*-ständigen CO-Liganden (ca. 8 Hz). Tab. 9 gibt die $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten der Komplexe **11–17** und die Koordinationseffekte wieder.

Die ^{13}C-Resonanz der P-Methylgruppen erfährt die erwartete Tieffeldverschiebung um 1,48 bis 4,09 ppm; die Beträge der Kopplungskonstanten $^1J_{PC}$ nehmen um 2,7–12,1 Hz zu. Bei dem ^{13}C-Signal der Me_3Sn-Gruppe wird eine Hochfeldverschiebung um 0,8–1,4 ppm verzeichnet. Die sehr geringe Änderung der Kopplungskonstanten $^1J(^{117/119}SnC)$ beweist, daß die Bindungsverhältnisse am Zinn bei der Koordination praktisch unverändert bleiben.

Informationen über die Bindungsverhältnisse am Chrom lassen sich aus der chemischen Verschiebung δ_C der CO-Signale im Vergleich zu $\delta_C[Cr(CO)_6] = 211{,}8$ ppm ableiten. Der Ersatz eines CO-Liganden durch einen schwächeren π-Akzeptor wie PR_3 führt nach dem synergetischen Bindungsmodell zu einem Anstieg der Elektronendichte am Zentralatom und so zu einer verstärkten M → CO π-Rückbindung der verbleibenden CO-Liganden. Nach *Bodner* et al. reagiert die ^{13}C-Resonanz bei zunehmender π-Rückbindung mit einer Tieffeldverschiebung [44, 45]. Die chemische Verschiebung δ_C(CO) ist daher ein Maß für die Donor/Akzeptor-Stärke von Phosphanliganden. Für die hier untersuchten Liganden ergibt sich aus den ^{13}CO-Daten ein Anstieg des Donor/Akzeptor-Vermögens in der Reihe:

$Me_2PCH_2OH < Me_2PCH(Me)OH \approx Me_2PCH(Ph)OH$
$< Me_2PCH_2CH_2SnMe_3 < Me_2PCH_2OSnMe_3$,
$< Me_2PCH(Me)OSnMe_3 \approx Me_2PCH(Ph)OSnMe_3$.

also mit wachsender Kettenlänge der Substituenten am Phosphor und mit zunehmender Substitution am α-C-Atom [44].

3.2.3 *$^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten*

Die Ergebnisse der ^{31}P-NMR-Untersuchungen der Komplexe **11–17** sind in Tab. 3 zusammengefaßt, die auch die Daten

Tabelle 9 $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten der $Cr(CO)_5L$-Komplexe **11–17**, δ in ppm, J in Hz; Lösungsmittel: C_6D_6, δ_C = 128,0 ppm

Komplex	$\delta(CO_{trans})$	$^2J_{PC}$	$\delta(CO_{cis})$	$^2J_{PC}$	$\delta(PMe_2)$	$^1J_{PC}$	δ(**C**HR)	$^1J_{PC}$	δ(R)	$^2J_{PC}$	$\delta(SnMe_3)$	$^1J_{SnC}$
11	221,86 (d)	8,4	217,81 (d)	13,9	16,22 (d)	24,8	31,24 (d) [a]	18,7	2,65 (d) [b]	7,4	–10,43 (s)	315,9/330,6
12	221,96 (d)	7,2	217,94 (d)	14,0	13,17 (d)	25,0	68,26 (d)	33,9	–		–5,18 (s)	[c]
13	222,55 (d)	6,9	218,29 (d)	14,0	13,37 (d)	23,6	72,91 (d)	36,8	20,87 (d)	7,7	–4,33 (s)	374,7/391,9
					13,82 (d)	23,2						
14	222,27 (d)	7,6	218,35 (d)	13,8	11,91 (d)	21,7	80,26 (d)	35,2	141,02 (d) [d]	3,1	–4,29 (s)	[c]
					15,56 (d)	20,0						
15	221,39 (d)	7,8	217,22 (d)	14,3	12,76 (d)	25,4	64,08 (d)	28,3	–	–	–	–
16	221,56 (d)	7,4	217,58 (d)	13,8	12,18 (d)	23,6	69,67 (d)	30,6	18,30 (d)	6,6	–	–
					13,82 (d)	24,9						
17	221,68 (d)	7,5	217,48 (d)	14,0	12,66 (d)	21,8	76,38 (d)	32,1	126,96/127,01		–	–
					14,74 (d)	23,2			127,86/138,23 [e]			
$\Delta\delta = \delta[Cr(CO)_5L] - \delta[Cr(CO)_6]$ mit $\delta[Cr(CO)_6]$ = 211,18 ppm [44]					Koordinationseffekte: $\Delta\delta = \delta_K - \delta_L$; $\Delta J = J_K - J_L$							
11	10,68		6,63		2,17	8,4	1,58 [a]	7,3	–3,65 [b]	–5,4	–0,80	9,4/9,0
12	10,78		6,76		3,41	12,1	1,37	27,1	–	–	–1,35	–
13	11,37		7,11		3,92/2,95	7,4/7,6	0,04	31,9	–2,6	–12,0	–1,00	–4,2/–4,4
14	11,09		7,17		1,48/4,09	3,6/2,7	–1,09	29,4	–5,26	–5,9	–1,09	–
15	10,21		6,04		2,86	13,0	0,23	17,9	–	–	–	–
16	10,38		6,40		3,19/3,67	10,0/	0,38	–	–2,38	–	–	–
						12,8						
17	10,50		6,30		3,30/4,54	5,1/7,9	–0,46	26,5	0,38/0,0	–	–	–
									–0,34/–4,33			

[a]) $\delta(CH_2P)$; [b]) $\delta(CH_2Sn)$; [c]) nicht aufgelöst; [d]) Signale z. T. von denen des C_6D_6 überdeckt; [e]) d: $^2J_{PC}$ = 2,7 Hz

der Liganden und die Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta_P = \delta_P(K) - \delta_P(L)$ enthält. In den Protonen-entkoppelten Spektren treten erwartungsgemäß Singuletts auf, die im Vergleich zu den Resonanzen der freien Liganden um 60,5–69,8 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. Ähnliche Koordinationseffekte werden auch bei Chromcarbonylkomplexen der Liganden $(Me_2PCH_2X)_2M'R_2$ (X = O, CH_2; M' = Si, Ge; R = Me, Ph) gefunden [46]. In den gut aufgelösten $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der Sn-haltigen Komplexe **11–14** werden ^{119}Sn-Satelliten beobachtet, denen die $^3J_{SnP}$-Kopplung entnommen werden kann.

3.2.4 *^{119}Sn-NMR-Spektren*

Die ^{119}Sn-NMR-Spektren der Komplexe **11–14** wurden wie die der freien Liganden **1** und **5–7** CPD-entkoppelt und nicht entkoppelt registriert. Die Ergebnisse sind zusammen mit den ^{31}P-NMR-Daten in Tab. 3 wiedergegeben. Die Signale der koordinierten Liganden sind um 7–25 ppm zu tieferem Feld verschoben, wobei der Koordinationseffekt bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen um 18 ppm größer ausfällt als bei dem ethylenverbrückten Liganden. Die $\delta(^{119}Sn)$-Werte liegen allerdings innerhalb des in der Literatur [18] angegebenen Bereichs (99,4–152,8 ppm) für tetrakoordiniertes Zinn. Der Betrag der $^3J(^{119}SnP)$-Kopplung steigt bei der Koordination des Phosphors an das Chrom um 11,6–69,5 Hz an. Im nicht entkoppelten Spektrum (Abb. 3) ergibt sich für **12** das Muster eines Dezetts aus Tripletts aus Dubletts, das durch Computersimulation gut reproduziert werden konnte.

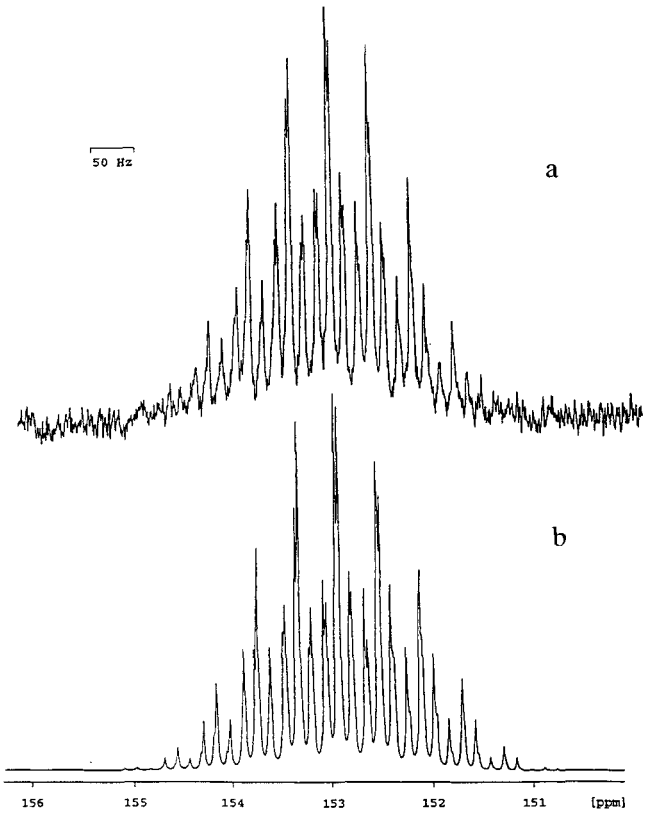


Abb. 3 ^{119}Sn-NMR Spektrum (a) von $Cr(CO)_5PMe_2CH_2OSnMe_3$ (**12**) im Vergleich mit dem simulierten Signal (b)

3.2.5 *Mößbauer-Messungen*

Die in Tab. 4 wiedergegebenen ^{119}Sn-Mößbauer-Parameter der Komplexe **11–13** bestätigen, daß die Koordination der Liganden **1**, **5** und **6** an das $Cr(CO)_5$-Fragment keinen signifikanten Einfluß auf die Trimethylzinngruppe hat. Die Halbwertsbreite der Linien stimmt mit 0,89–1,0 mm/s im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem theoretischen Wert von 0,856 mm/s überein. Die Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen der Komplexe weichen nur wenig von denen der freien Liganden ab.

Experimentelles

1. *Allgemeine Arbeitsbedingungen und spektroskopische Methoden*

Wegen der Oxidations- und/oder Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Verbindungen erfolgen alle Operationen mit Hilfe einer Standard-Vakuumapparatur oder unter Inertgas (Schlenk-Technik). Die Umsetzungen werden generell in ausgeheizten Schlenkgefäßen oder Glasampullen mit Zerschlagventilen durchgeführt. Die Lösungsmittel werden nach den üblichen Methoden sorgfältig getrocknet und entgast.
– Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analysator 240. – IR: Perkin-Elmer 683. – NMR: Bruker WP 80 CW (80,1 MHz, ^1H, Standard TMS); Bruker WM 300 (300 MHz, ^1H; 75,47 MHz, ^{13}C); Bruker AM 360 (360 MHz, ^1H; 90,55 MHz, ^{13}C, Standard C_6D_6; 134,29 MHz, ^{119}Sn, Standard $SnMe_4$); Bruker WH 90 (36,44 MHz, ^{31}P, ext. Standard $P(OMe)_3$ mit δ_P = 140 ppm, rel. zu 85%iger H_3PO_4). – MS: Varian MAT CH 5.

2. *Ausgangsverbindungen*

Al, AIBN, $AlCl_3$, Br_2, ^{n}Buli in n-Hexan, $(CH_2O)_n$, MeCHO, PhCHO, $Cr(CO)_6$, $LiAlH_4$, Mg, $P(^nBu)_3$, $PSCl_3$, $SnCl_4$, p-Toluolsulfonsäuremonohydrat (p-TosOH · H_2O), ViCl und die üblichen Grundchemikalien sind im Handel erhältlich. Me_2PH [47], Me_2PCl [48], $SnVi_4$ [49], Me_2PVi [2], LiVi [50], Me_4Sn [51], Me_3SnBr [52], Me_3SnH [53], Me_2PSnMe_3 [54], $Me_2PCH(R)OH$ (R = H, Me, Ph) [55], Me_2PCH_2OLi [56] werden nach Literatur- oder Arbeitskreisvorschriften dargestellt.

3. *Synthese der Liganden* **1** *und* **5–7**

3.1 Zur Darstellung von $Me_2PCH_2CH_2SnMe_3$ (**1**) wird in einer Glasampulle mit Zerschlagventil eine Spatelspitze AIBN vorgelegt. Anschließend werden nacheinander 2 ml Benzol, 1,67 g (18,9 mmol) Me_2PVi, 2 ml Benzol und 3,25 g (19,7 mmol) Me_3SnH einkondensiert. Die Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und 2 h auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkondensieren der leichtflüchtigen Anteile wird der flüssige Rückstand über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Das Produkt siedet bei 64 °C/6 hPa.
Ausbeute an **1**: 3,5 g (72% d. Th.)

*3.2 $Me_2PCH(R)OSnMe_3$ [R = H (**5**), Me (**6**), Ph (**7**)].*

Syntheseweg A: Zur Darstellung der Liganden **6** bzw. **7** werden 10–11 mmol Me_2PSnMe_3, 2 ml Toluol und Acet- bzw. Benzaldehyd in 5%igem Unterschuß in eine Ampulle mit Zerschlagventil einkondensiert. Für die Synthese von **5** wird Paraformaldehyd vorgelegt und Toluol sowie Me_2PSnMe_3 einkondensiert. In der abgeschmolzenen Ampulle wird die Reaktionsmischung 12–24 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei den Liganden **5** und **6** werden Toluol und überschüssiges Me_2PSnMe_3 abkondensiert (NMR-Kontrolle). Die Liganden sind anschließend bei 20 °C kondensierbar. Von der schwerflüchtigen Verbindung **7** werden alle flüchtigen Anteile (Toluol, Me_2PSnMe_3) vollständig abkondensiert; **7** läßt sich als öliger Rückstand anschließend durch Pipettieren unter Argon dem Reaktionsgefäß entnehmen.
Ausbeute: R = H (**5**) 78%, Me (**6**) 78%, Ph (**7**) 74% d. Th., bezogen auf eingesetztes RCHO.

Syntheseweg B: Verbindung **5** ist auch durch Umsetzung von Me_3SnCl mit Me_2PCH_2OH in Gegenwart von NEt_3 zugänglich. Eine Lösung von 0,5 g (2,5 mmol) Me_3SnCl in C_6D_6 wird in einer Ampulle vorgelegt und mit 0,23 g (2,5 mmol) Me_2PCH_2OH sowie 0,25 g (2,5 mmol) NEt_3, die durch Vakuumkondensation eingebracht werden, zur Reaktion gebracht. Nach Abschmelzen der Ampulle wird das Reaktionsgemisch aufgeschmolzen. Bei Raumtemperatur bildet sich rasch eine weiße Trübung, die sich kontinuierlich verstärkt. Nach 3 Tagen werden die leichter flüchtigen Anteile (NEt_3, C_6D_6 und wenig Me_3SnCl) abkondensiert. Der schwerer flüchtige Rückstand läßt sich ebenfalls durch Vakuumkondensation isolieren und enthält neben kleinen Mengen NEt_3 den gewünschten Liganden **5**.
Ausbeute: 65% d. Th., bezogen auf Me_2PCH_2OH.

*4. Darstellung der Phosphansulfide $Me_2P(S)CH(R)OSnMe_3$ [R = H (**8**), Me (**9**), Ph (**10**)]*

2,3 bis 4,3 mmol der Liganden **5–7** werden in Ampullen unter Inertgas vorgelegt, die Reaktionsgefäße unter Kühlung evakuiert und 5–10 ml entgastes Pentan einkondensiert. Nach dem Auftauen wird mit Argon gefüllt, und unter Argon-Atmosphäre werden die Pentanlösungen in auf –40 °C gekühlte Suspensionen von Schwefel in Pentan (20%iger Schwefelüberschuß) pipettiert. Die Mischungen werden unter Erwärmung auf Raumtemperatur 1 h gerührt und anschließend ca. 20 min unter Rückfluß erhitzt (Wasserbad bei ca. 40 °C). Nach dem Erkalten der Suspension wird das überstehende Lösungsmittel abpipettiert und der Rückstand mit weiteren 10 ml Pentan extrahiert. Dann werden 10 ml Methanol einkondensiert, in dem sich der Rückstand bis auf kleine Reste Schwefel löst. Nach Filtration wird das Lösungsmittel abgezogen. Als Rückstand erhält man das jeweilige Phosphansulfid in reiner Form. Die isolierten Ausbeuten liegen deutlich über 90%. **8–10** sind in festem Zustand bei –20 °C unbegrenzt haltbar, unterliegen in Lösung bei Raumtemperatur jedoch einer langsamen Zersetzung.

5. Darstellung der $Cr(CO)_5L$-Komplexe

*5.1 $Cr(CO)_5PMe_2CH(R)OH$ [R = H (**15**), Me (**16**), Ph (**17**)].*
Zunächst wird nach dem indirekten photochemischen Verfahren [31, 32] durch Bestrahlung von $Cr(CO)_6$ in THF in einem „Falling-Film-Reaktor" mit Zwangsumlaufrührung (Fa. Normag) eine Lösung von $Cr(CO)_5THF$ erzeugt. Die orangefarbene Lösung wird in einen Schlenkkolben überführt und – gemessen an der freigesetzten CO-Menge – mit dem jeweiligen Liganden $Me_2PCH(R)OH$ [R = H (**5′**), Me (**6′**), Ph (**7′**)] in 5%igem Überschuß umgesetzt. Nach 12–24-stündigem Rühren unter Lichtausschluß liegt eine blaßgelbe bis farblose Lösung vor. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und überschüssiges $Cr(CO)_6$ bei Raumtemperatur absublimiert (IR-Kontrolle). Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert und die Lösung über eine D3-Fritte von festen Anteilen befreit. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird ein cremefarbener Feststoff erhalten, der sich bei Raumtemperatur an einen wassergekühlten Finger sublimieren läßt.

15: – Eingesetzte Mengen: 3,16 g (14,38 mmol) $Cr(CO)_6$, 1,39 g (15,10 mmol) Me_2PCH_2OH (**5′**). Ausbeute: ca. 50%, bezogen auf **5′**. – MS (70 eV), m/z (%): 284(29) [M^+], 256(3) [M^+–CO], 228(1) [M^+–2 CO], 200(8) [M^+–3 CO], 172(32) [M^+–4 CO], 144(100) [M^+–5 CO].
$C_8H_9O_6CrP$ (284,13): Ber. C 33,82 H 3,19
Gef. C 34,04 H 3,24

16: – Eingesetzte Mengen: 1,72 g (7,81 mmol) $Cr(CO)_6$, 0,87 g (8,20 mmol) $Me_2PCH(Me)OH$ (**6′**). Ausbeute: ca. 30%, bezogen auf **6′**. – MS (70 eV), m/z (%): 298(29) [M^+], 270(5) [M^+–CO], 242(2) [M^+–2 CO], 214(8) [M^+–3CO], 186(35) [M^+–4 CO], 158(100) [M^+–5 CO].
$C_9H_{11}O_6CrP$ (298,15): Ber. C 36,26 H 3,72
Gef. C 36,29 H 3,91

17: – (Eingesetzte Mengen: 1,87 g (8,50 mmol) $Cr(CO)_6$, 1,51 g (9,00 mmol) $Me_2PCH(Ph)OH$ (7′). Ausbeute: ca. 10%, bezogen auf **7′**. – MS (70 eV), m/z (%): 360(27) [M^+], 332(5) [M^+–CO], 276(21) [M^+–3 CO], 248(16) [M^+–4 CO], 220(100) [M^+–5 CO].
$C_{14}H_{13}O_6CrP$ (360,22): Ber. C 46,68 H 3,64
Gef. C 46,43 H 3,70

*5.2 $Cr(CO)_5PMe_2CH(R)OSnMe_3$ [R = H (**12**), Me (**13**), Ph (**14**)]*

Syntheseweg A: Aufbau der Liganden am Komplex
In einem 250 ml-Dreihalskolben mit N_2-Einlaß, Tropftrichter und Blasenzähler werden 0,568 g (2,0 mmol) $Cr(CO)_5Me_2PCH_2OH$ (**15**) bzw. 0,596 g (2,0 mmol) $Cr(CO)_5Me_2PCH(Me)OH$ (**16**) in 50 ml n-Hexan gelöst. Die trübe Lösung wird auf 0 °C gekühlt, und unter starkem Rühren werden 1,25 ml (2,0 mmol) einer 1,6 molaren ^{n}BuLi-Lösung zugetropft. Nach weiteren 5 min Rühren der sofort getrübten Mischung wird innerhalb von 20 min eine Lösung von 0,39 g (2,0 mmol) Me_3SnCl in 30 ml n-Hexan tropfenweise zugesetzt. Dann wird das Eisbad entfernt und unter Erwärmung auf Raumtemperatur noch 1 h gerührt. Das aus der gelben Lösung ausgeschiedene LiCl wird über eine D3-Fritte abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das verbleibende Öl durch Kurzwegdestillation bei 64–67 °C/ 10^{-3} hPa gereinigt.
$Cr(CO)_5Me_2PCH_2OSnMe_3$ (**12**) bzw.
$Cr(CO)_5Me_2PCH(Me)OSnMe_3$ (**13**) fallen in reiner Form und etwa 70%iger Ausbeute an.

Syntheseweg B: Indirekte photochemische Synthese
In Anlehnung an die Vorschrift 5.1 wird eine $Cr(CO)_5THF$-Lösung mit einem 50%igen Überschuß von

$Me_2PCH(R)OSnMe_3$ umgesetzt. Neben dem jeweiligen Zielkomplex $Cr(CO)_5L$ entstehen auch die disubstituierten Verbindungen $Cr(CO)_4L_2$. Nach Abziehen des THF wird der Rückstand mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanlösungen werden durch Vakuumkondensation vom Lösungsmittel befreit und der ölige Rückstand einer Kurzwegdestillation unterworfen. Bei einer Sumpftemperatur von 73–75 °C und 10^{-3} hPa lassen sich die Komplexe $Cr(CO)_5Me_2PCH(R)OSnMe_3$ [R = H (**12**), Me (**13**), Ph (**14**)] in geringer Ausbeute als blaßgelbe Öle rein isolieren.

12: – Eingesetzte Mengen: 0,84 g (3,81 mmol) $Cr(CO)_6$, 1,02 (4,00 mmol) $Me_2PCH_2OSnMe_3$ (**5**). – MS (70 eV), m/z (%): 448(24) [M^+], 420(1) [M^+–CO], 392(5) [M^+–2 CO], 364(13) [M^+–3 CO], 336(64) [M^+–4 CO], 308(100) [M^+–5 CO], 278(95) [M^+–5 CO–CH_2O]; Angaben bezogen auf ^{120}Sn.
$C_{11}H_{17}O_6CrPSn$ (446,91): Ber. C 29,56 H 3,83
Gef. C 29,63 H 3,93

13: – Eingesetzte Mengen: 0,82 g (3,73 mmol) $Cr(CO)_6$, 1,05 g (3,90 mmol) $Me_2PCH(Me)OSnMe_3$ (**6**). – MS (70 eV), m/z (%): 462(17) [M^+], 434(1) [M^+–CO], 406(2) [M^+–2 CO], 378(3) [M^+–3 CO], 350(42) [M^+–4 CO], 322(78) [M^+–5 CO], 278(100) [M^+–5 CO–MeCHO]; Angaben bezogen auf ^{120}Sn.
$C_{12}H_{19}O_6CrPSn$ (460,94): Ber. C 31,27 H 4,16
Gef. C 31,08 H 4,07

14: – Eingesetzte Mengen: 1,19 g (5,41 mmol) $Cr(CO)_6$, 1,96 g (5,92 mmol) $Me_2PCH(Ph)OSnMe_3$ (**7**). – MS (70 eV), m/z (%): 524(11) [M^+], 412(16) [M^+–4 CO], 384(100) [M^+–5 CO], 278(86) [M^+–5 CO–PhCHO]; Angaben bezogen auf ^{120}Sn.
$C_{17}H_{21}O_6CrPSn$ (523,01): Ber. C 39,04 H 4,04
Gef. C 39,32 H 4,26

*5.3 $Cr(CO)_5Me_2PCH_2CH_2SnMe_3$ (**11**).* Die Darstellung von **11** erfolgt nach dem indirekten photochemischen Verfahren analog zu 5.1. 1,21 g (5,50 mmol) $Cr(CO)_6$ werden zu $Cr(CO)_5THF$ umgesetzt [V(CO) = 134,7 ml] und die resultierende Lösung mit 1,36 g (5,38 mmol) $Me_2PCH_2CH_2SnMe_3$ zur Reaktion gebracht. Der nach Abziehen des THF verbleibende Rückstand wird mit Pentan extrahiert. Die Extrakte werden vom Lösungsmittel befreit und das resultierende gelbgrüne Öl, das $Cr(CO)_4(Me_2PCH_2CH_2SnMe_3)_2$ als Nebenprodukt enthält, bei 64–67 °C/10^{-3} hPa destilliert. **11** wird als gelbes Öl in reiner Form isoliert.

11: – MS (70 eV), m/z (%): 446(16) [M^+], 431(1) [M^+–Me], 418(3) [M^+–CO], 390(4) [M^+–2 CO], 362(7) [M^+–3 CO], 334(34) [M^+–4 CO], 306(100) [M^+–5 CO], 278(73) [M^+–5 CO–CH_2CH_2]; Angaben bezogen auf ^{120}Sn.
$C_{12}H_{19}O_5CrPSn$ (444,94): Ber: C 32,39 H 4,30
Gef. C 32,10 H 4,40

6 Strukturbestimmung von **7**

Für die Röntgenbeugungsanalyse geeignete Kristalle von **7** wurden beim Auftauen des von Eduktanteilen befreiten Produktes von –196 °C auf Raumtemperatur in der klaren flüssigen Phase erhalten. Die Untersuchung erfolgte auf einem Siemens R3-Vierkreisdiffraktometer an einem auf etwa 150 K gekühlten Einkristall mit graphitmonochromatisierter Mo-Kα-Strahlung (λ = 0,71073 Å). Wichtige Abstände und Winkel sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Tab. 10 gibt die Kristalldaten sowie Details zur Datensammlung und Strukturlösung an. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406173, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 10 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **7**

Summenformel	$C_{12}H_{21}O\,P\,Sn$
Molmasse	330,95 g/mol
Meßtemperatur	153(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	a = 9,391(5) Å b = 12,171(6) Å, β = 94,84(5)° c = 12,716(9) Å
Zellvolumen	1448,2(15) Å^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte (berechnet)	1,518 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	1,852 mm^{-1}
F(000)	664
Kristalldimensionen	0,22 × 0,5 × 0,28 mm
Meßbereich	$2{,}32 \le \theta \le 27{,}05°$
Indizes	$0 \le h \le 12$, $0 \le k \le 15$, $-12 \le l \le 16$
Zahl der gemessenen Reflexe	3207
Symmetrieunabhängige Reflexe	3043 [R(int) = 0,0268]
Davon beobachtet ($I > 2\sigma(I)$)	2644
Art der Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares bezogen auf F^2
Zur Verfeinerung benutzte Reflexe	3043
Restraints	0
Parameter	136
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1,064
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]:	R_1 = 0,0261, wR^2 = 0,0696
Endgültige R-Werte (für alle Daten):	R_1 = 0,0309, wR^2 = 0,0712
Wichtungsfaktoren	calc $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0452\,P)^2 + 0{,}0000\,P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Größtes Maximum und Minimum der Restelektronendichte	0,928 und –0,781 eÅ^{-3}

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen, den Firmen Chemetall sowie Hoechst AG für wertvolle Chemikalien.

Literatur

[1] XXXIII. Mitteilung: J. Grobe, H.-H. Niemeyer, R. Wehmschulte, in N. Auner, J. Weis (Eds.) *Organosilicon Chemistry II – From Molecules to Materials,* VCH Verlagsgesellschaft mbH., Weinheim 1996, S. 541.
[2] J. Grobe, R. Martin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 146.

[3] J. Grobe, N. Krummen, unveröffentlichte Ergebnisse.
[4] A. Krummen, *Dissertation*, Münster 1987.
[5] J. Grobe, N. Krummen, D. Le Van, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39 b*, 1711.
[6] J. Grobe, A. Krummen, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47 b*, 104.
[7] H. Schumann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 970.
[8] T. A. George, K. Jonas, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2157.
[9] J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,* Vol 1, Pergamon Press 1965.
[10] M. Antberg, C. Prengel, L. Dahlenburg, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4170.
[11] H. H. Karsch, A. Appelt, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38 b*, 1399.
[12] J. Grobe, N. Krummen, R. Wehmschulte, B. Krebs, M. Läge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1645.
[13] W. McFarlane, *Proc. Roy. Soc.* **1968**, *A 306*, 185.
[14] F. J. Weigert, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4940.
[15] B. E. Mann, B. F. Taylor, *^{13}C-NMR-Data of Organometallic Compounds,* Academic Press, London, New York 1981.
[16] T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 189.
[17] G. Domazetis, R. J. Magee, B. D. James, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 339.
[18] N. Nádvorník, J. Holeček, K. Handlíř, A. Lyčka, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *275*, 43.
[19] H. C. Clark, V. K. Jain, R. C. Mehrotra, B. P. Singh, G. Srivastava, T. Birchall, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 385.
[20] V. S. Petrosyan, *Progr. NMR Spectroscopy* **1977**, *11*, 115.
[21] T. C. Gibb, *Principles of Mößbauer Spectroscopy,* Chapman and Hall, London 1976, S. 66.
[22] R. V. Parish, R. H. Platt, *J. Chem. Soc.* **A 1969**, 2145.
[23] R. V. Parish, R. H. Platt, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 65.
[24] R. H. Herber, H. A. Stöckler, W. T. Reichle, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2447.
[25] A. Tzschach, K. Pönicke, L. Korecz, K. Burger, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 199.
[26] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond,* Cornell Univ. Press, **1960**, S. 164.
[27] P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5027.
[28] J. F. Nixon, A. Pidcock, *Ann. Rev. NMR Spectrosc.* **1969**, *2*, 345.
[29] A. Tzschach, E. Nietzschmann, C. Mügge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *523*, 21.
[30] H. Weichmann, G. Quell, A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *462*, 7.
[31] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3608.
[32] W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **1964**, *21*, 873.
[33] J. Grobe, D. Le Van, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *19*, 279.
[34] G. Huttner, H.-D. Müller, *Z. Naturforsch.* **1975**, *30 b*, 235.
[35] L. E. Orgel, *Inorg. Chem.* **1962**, **1**, 25.
[36] P. S. Bratermann, *Metal Carbonyl Spectra,* Academic Press, London 1975.
[37] S. O. Grim. D. A. Wheatland, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1716.
[38] R. Mathieu, M. Lenzi, R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2030.
[39] S. O. Grim. D. A. Wheatland, W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5573.
[40] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432.
[41] C. Barbeau, J. Turcotte, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 1603.
[42] A. R. Cullingworth, A. Pidcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1966**, 89.
[43] W. McFarlane, *J. Chem. Soc.* **A 1967**, 1922.
[44] G. M. Bodner, M. P. May, L. E. McKinney, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1951.
[45] O. A. Gansow, B. Y. Kimura, G. R. Dobson, R. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5922.
[46] J. Grobe, A. Krummen, B. Krebs, M. Läge, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47 b*, 310.
[47] A. Trenkle, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34 b*, 642.
[48] G. W. Parshall, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 191.
[49] D. Seyferth, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 515.
[50] D. Seyferth, M. A. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3583.
[51] W. Sundermeyer, W. Verbeek, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 107.
[52] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.* **1956**, *6*, 56.
[53] A. E. Finholt, A. C. Bond (jr.), K. E. Wilzbach, H. J. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2692.
[54] P. Dehnert, J. Grobe, D. Le Van, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36 b*, 48.
[55] J. Grobe, N. Krummen, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41 b*, 1239.
[56] J. Grobe, R. Wehmschulte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 563.