

## NOTIZEN

**Molekülstruktur von (*o*-Trimethylsilylbenzyl)diphenylphosphan**Molecular Structure of (*o*-Trimethylsilylbenzyl)diphenylphosphine

Gabi Reber, Jürgen Riede und Gerhard Müller\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **43b**, 915–917 (1988); eingegangen am 18. März 1988

Benzyl-phosphines, Conformation, Crystal Structure

(*o*-Trimethylsilylbenzyl)diphenylphosphine (**1**) crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/n$  with  $a = 14.088(2)$ ,  $b = 8.712(1)$ ,  $c = 16.481(2)$  Å,  $\beta = 101.63(1)^\circ$ ,  $V = 1981.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . There is no P–Si interaction in the solid state which is also found for the solution (<sup>31</sup>P NMR, <sup>13</sup>C NMR).

Im Zusammenhang mit Arbeiten über das Komplexbildungsverhalten difunktioneller (P, C) Phosphane [1] haben wir uns auch dem zuerst von Abicht und Issleib [2] beschriebenen *ortho*-metallierten Benzyl-diphenylphosphan zugewandt, dessen Komplexchemie bisher nur wenig erforscht wurde. Als anionisches Phosphan sollte es wegen der Ausbildung fünfgliedriger Ringe besonders gut als P, C-di-

funktionaler Chelatligand geeignet sein. Wir berichten hier zunächst über die Festkörperstruktur des durch Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid erhältlichen *o*-Silyl-Derivats (**1**) und tragen seine <sup>31</sup>P- und <sup>13</sup>C-NMR-Lösungsspektren nach.

**Experimenteller Teil***Darstellung von (*o*-Trimethylsilylbenzyl)diphenylphosphan (**1**) nach Issleib [2]*

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, R.T., Standard: TMS ext., Jeol JNM–GX 270, 67,80 MHz, Atomnumerierung wie in Abb. 1):  $\delta = 0,99$ , d,  $^5J(PC) = 2,9$  Hz,  $\underline{C}H_3$ ; 36,2, d,  $^1J(PC) = 16,6$ ,  $\underline{C}H_2$ ; 125,7, d,  $^4J(PC) = 2,5$ , C34; 128,9, d,  $^3J(PC) = 6,4$ , C12/C22; 129,1, s, C13/C23; 130,0, d,  $^3J(PC) = 11,3$ , C35; 133,3, d,  $^2J(PC) = 19,1$ , C30; 133,5, d,  $^2J(PC) = 19,1$ , C11/C21; 135,4, s, C32; 139,1, d,  $^1J(PC) = 16,1$ , C10/C20; 143,7, d,  $^3J(PC) = 9,3$ , C31. C33 vermutlich überlagert.

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, R.T., Standard: 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext., Bruker XL 90, 36,43 MHz):  $-11,4$ .

Kristallstrukturdaten: Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, Mo–K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0,71069$  Å, Graphit-Monochromator, T =  $-40$  °C. C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>PSi, M<sub>r</sub> = 348,50, monoklin, P2<sub>1</sub>/n,  $a = 14,088(2)$ ,  $b = 8,712(1)$ ,  $c = 16,481(2)$  Å,  $\beta = 101,63(1)^\circ$ ,  $V = 1981,3$  Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{ber}} = 1,168$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{Mo–K}\alpha) = 1,9$  cm<sup>-1</sup> für  $Z = 4$ , F(000) = 744. 6321 gemessene Reflexe bis  $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$

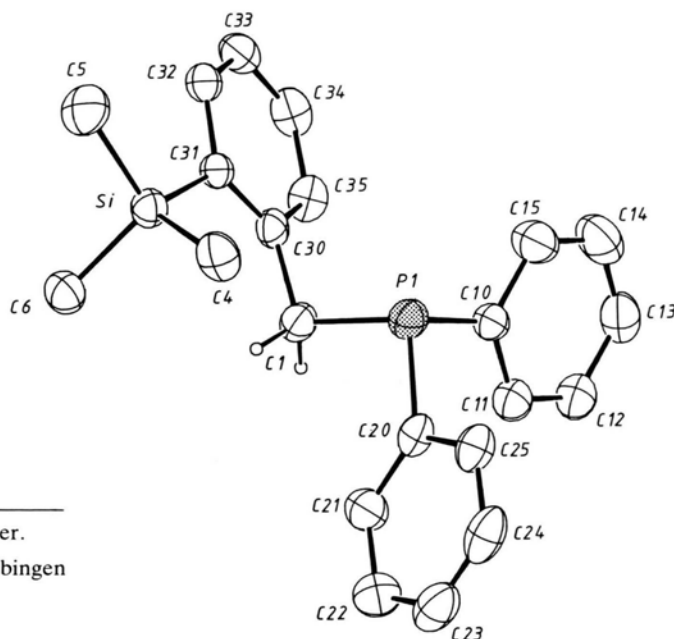


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP, die thermischen Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome an C1 mit willkürlichen Radien, alle anderen H-Atome weggelassen).

\* Sonderdruckanforderungen an Dr. Gerhard Müller.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen  
0932–0776/88/0700–0915/\$ 01.00/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. II. Wichtige Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in der Struktur von **1** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; siehe Abb. 1 für die verwendete Atomnumerierung).

P1–C1	1,865(3)	P1–C10	1,835(3)
P1–C20	1,834(3)	Si–C31	1,891(3)
Si–C4	1,866(3)	Si–C5	1,865(3)
Si–C6	1,854(3)	C1–C30	1,513(4)
C1–P1–C10	101,4(1)	C1–P1–C20	102,0(1)
C10–P1–C20	101,7(1)	P1–C1–C30	110,5(2)
C31–Si–C4	114,5(1)	C31–Si–C5	109,4(1)
C31–Si–C6	107,2(1)	C4–Si–C5	107,6(2)
C4–Si–C6	110,2(2)	C5–Si–C6	107,6(2)
C1–C30–C31	122,4(2)	C30–C31–Si	124,4(2)
C32–C31–Si	118,4(2)		

= 0,572 ( $\pm 16$ , +9,  $\pm 18$ ,  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0,9^\circ$ ). Lp-Korrektur; 3100 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0,018$ ), davon 2701 „beobachtet“ mit  $F_o \geq 4,0\sigma(F_o)$ . Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86) [3].  $R$  ( $R_w$ ) = 0,050 (0,055) für 226 verfeinerte Parameter (anisotrop, Me als starre Gruppen, Phenyl-H-Atome konstant mit  $U_{\text{iso}} = 0,05 \text{\AA}^2$ , alle H-Atome lokalisiert, SHELX-76 [4]).  $\Delta\rho_{\text{fin}}$  (max./min.) = 1,0/–0,25 e/ $\text{\AA}^3$  (Maxima an P). Tab. I enthält die Atomkoordinaten, Tab. II Abstände und Winkel [5].

## Ergebnisse

Die  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **1** weisen nach, daß in Lösung keine nennenswerten P–Si-Wechselwirkungen vorliegen. Dies geht vor allem aus der  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung von  $\delta = -11,4$  ppm hervor, die für nichtkoordinierte Phosphan-P-Atome typisch ist, sowie aus der  $^{13}\text{CH}_2$ – $^{31}\text{P}$ -Kopplung, die im für P(III)–C-Kopplungen charakteristischen Bereich liegt. Auffallend ist eine geringe Aufspaltung der (Si-ständigen) Methyl-C-Atome von 2,9 Hz. Es muß sich hier entweder um eine weitreichende ( $^5J(\text{PC})$ )-Kopplung über Bindungen, oder aber um eine schwache Wechselwirkung durch den Raum handeln. Die genannten anderen Parameter schliessen aber eine nennenswerte Komplexierung aus.

Auch im festen Zustand (Abb. 1) ist keine P–Si-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung erkennbar. Die Bindung P1–C1 steht annähernd senkrecht zur Ebene des benzyllischen Aromaten (Torsionswinkel

Tab. I. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter für **1** ( $U_{\text{eq}} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$ , wobei  $U_i$  die Eigenwerte der  $U_{ij}$ -Matrix sind).

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U(\text{eq.})$
P1	0,2832(1)	0,1667(1)	0,5430(1)	0,038
Si	0,4717(1)	0,1248(1)	0,7781(1)	0,034
C1	0,3928(2)	0,0458(3)	0,5792(2)	0,036
C4	0,4235(3)	0,3179(3)	0,7420(2)	0,045
C5	0,4815(3)	0,1171(4)	0,8926(2)	0,052
C6	0,5952(2)	0,0988(4)	0,7572(2)	0,043
C10	0,2121(2)	0,0440(3)	0,4625(2)	0,035
C11	0,2327(2)	0,0243(4)	0,3838(2)	0,041
C12	0,1754(2)	–0,0695(4)	0,3266(2)	0,045
C13	0,0969(2)	–0,1450(4)	0,3452(2)	0,046
C14	0,0760(3)	–0,1285(4)	0,4226(3)	0,055
C15	0,1336(3)	–0,0343(4)	0,4810(2)	0,049
C20	0,3293(2)	0,3128(3)	0,4808(2)	0,034
C21	0,4138(2)	0,3008(4)	0,4488(2)	0,044
C22	0,4422(3)	0,4190(4)	0,4034(2)	0,053
C23	0,3875(3)	0,5500(4)	0,3884(2)	0,049
C24	0,3046(3)	0,5639(4)	0,4183(2)	0,045
C25	0,2751(2)	0,4466(3)	0,4653(2)	0,039
C30	0,3740(2)	–0,0708(3)	0,6422(2)	0,031
C31	0,3957(2)	–0,0417(3)	0,7281(2)	0,028
C32	0,3671(2)	–0,1538(3)	0,7798(2)	0,034
C33	0,3241(2)	–0,2903(3)	0,7499(2)	0,038
C34	0,3066(2)	–0,3184(3)	0,6656(2)	0,041
C35	0,3309(2)	–0,2087(3)	0,6124(2)	0,039

P1–C1–C30–C31  $-92,2^\circ$ , C1–C30–C31–Si  $-12,4^\circ$ , C30–C1–P1–C10  $-83,1^\circ$ , C30–C1–P1–C20  $172,1^\circ$ ) und auch die Valenzwinkel am Silicium-Atom sind nicht nennenswert vom Tetraeder-Standard verzerrt. Intermolekular sind ebenfalls keine anormal kurzen Kontakte zu beobachten.

Offensichtlich ist also in **1** der Diphenylphosphino-Substituent nicht stark genug, um gegenüber dem Trimethylsilyl-Rest als Donor fungieren zu können, obwohl der resultierende fünfgliedrige Ring eine Donor-Akzeptor-Komplexbildung begünstigen sollte. Günstigere Bedingungen für eine solche intramolekulare Komplexbildung werden jedoch bei stärker elektronenziehenden Substituenten am Si-Atom und bei weniger sperrigen Resten am Phosphor erwartet [6, 7].

Wir danken Prof. Dr. H. Schmidbaur und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

- [1] G. Reber und G. Müller, unveröffentlicht.
- [2] H.-P. Abicht und K. Issleib, Z. Anorg. Allg. Chem. **422**, 237 (1976).
- [3] G. M. Sheldrick, in G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard, (Herausg.): Crystallographic Computing 3', S. 175, Oxford University Press (1985).

- [4] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge, England (1976).
- [5] Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen

- 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53025, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Komplexbildung wird dagegen bei ähnlichen Verbindungen mit Stickstoff als Donorzentrum beobachtet: R. J. P. Corriu, G. Royo und A. De Saxcè, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 892; C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, M. Poirier und G. Royo, *Organometallics* **5**, 388 (1986); siehe auch: G. Klebe, *J. Organomet. Chem.* **293**, 147 (1985).
- [7] Für andere Silyl-substituierte Phosphane vergl.: M. Capka, J. Schraml und H. Jancke, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **43**, 3347 (1978); J. Grobe und G. F. Scheuer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443**, 83 (1978); J. Grobe, J. Hendriock und G. F. Scheuer, *ibid.* **443**, 97 (1978).