

Stabile Kupfer- und Silberverbindungen von Phosphor-yliden¹⁾

Hubert Schmidbaur*²⁾, Jürgen Adlkofer und (teilweise) Michael Heimann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 28. Mai 1974

Trimethylmethylenephosphoran bildet mit $(\text{CH}_3)_3\text{PCuCl}$ einen ionogenen 2:1-Komplex der Formel $[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{CuCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ (**1**), mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cu}$ die Molekülverbindung $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CuCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (**4**) und mit CuCl unter Umylidierung den neuartigen achtgliedrigen Heterocyclus $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Cu}]_2$ (**5**). Die Zusammensetzung und Konstitution dieser kupferorganischen Verbindungen mit stabilisierendem Oniumzentrum wurden mit analytischen und spektroskopischen Methoden sichergestellt. Für **5** liegt von anderer Seite eine Röntgenstrukturanalyse vor. — Aus $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PAgCl}$ entsteht nur die zu **5** analoge Silberverbindung **6**, in deren NMR-Spektren die über echte $\text{Ag}-\text{C}-\sigma$ -Bindungen vermittelten Spin-Spin-Wechselwirkungen $^1\text{H}-\text{C}-^{107,109}\text{Ag}$ und $^{31}\text{P}-\text{C}-^{107,109}\text{Ag}$ beobachtet werden können. Auch die Ylide $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2$ und $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2$ bilden derartige Cu - und Ag -Heterocyclen, die jedoch im Gegensatz zu **5** und **6** nur geringe thermische und chemische Beständigkeit aufzuweisen haben (**7a**, **b**, **8a**, **b**).

Stable Copper and Silver Derivatives of Phosphorus Ylides¹⁾

Trimethylmethylenephosphorane has been shown to form an ionic 2:1 complex with $(\text{CH}_3)_3\text{PCuCl}$, of the formula $[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{CuCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ (**1**). With $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cu}$, the molecular species $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CuCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (**4**) has been isolated, while with CuCl a novel eight-membered heterocycle $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Cu}]_2$ (**5**) is formed in a trans-ylidation reaction. The composition and structure of these unusual organocopper compounds have been proved by analytical and spectroscopic methods. The crystal structure of compound **5** has been determined elsewhere. — A silver analogue of **5** (**6**) is obtained from $(\text{CH}_3)_3\text{PAgCl}$ (or AgCl) and $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$. The detection of $^1\text{H}-\text{C}-^{107,109}\text{Ag}$ and $^{31}\text{P}-\text{C}-^{107,109}\text{Ag}$ spin-spin-interactions in the n. m. r. spectra of **6** provided direct evidence for covalent $\text{C}-\text{Ag}$ bonding in these molecules. The ylides $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2$ and $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2$ are forming similar Cu - and Ag -heterocycles (**7a**, **b**, **8a**, **b**), but these compounds are of a markedly reduced thermal and chemical stability if compared with **5** and **6**.

Ylide bilden nach den Ergebnissen einer Reihe neuerer Arbeiten¹⁾ ungewöhnlich stabile metallorganische Verbindungen. Dies trifft besonders auch für die Metalle Kupfer, Silber³⁾ und Gold⁴⁾ zu, von denen einige einfache Vertreter dieser aktuellen

¹⁾ Metallverbindungen von Yliden, VII; VI. Mitteil.: H. H. Karsch, H.-F. Klein, C. G. Kreiter und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 107, 3692 (1974), vorstehend.

²⁾ Neue Anschrift: Anorg.-Chem. Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

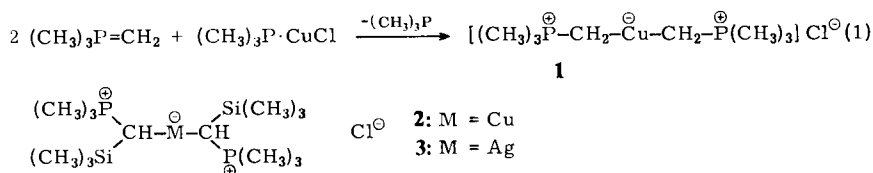
³⁾ H. Schmidbaur, J. Adlkofer und W. Buchner, Angew. Chem. 85, 448 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 415 (1973).

⁴⁾ H. Schmidbaur und R. Franke, Angew. Chem. 85, 449 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 416 (1973).

Substanzklasse in der jüngsten Zeit ebenfalls erstmals kurz beschrieben werden konnten⁵⁾. Die hierüber jetzt insgesamt vorliegenden Resultate werden nun an dieser Stelle zusammengefaßt.

I. Kationische Ylid-Komplexe des Kupfers und Silbers

Kupfer(I)-chlorid oder dessen Trimethylphosphinkomplex⁶⁾ reagieren in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol oder Toluol, glatt mit der doppelmolaren Menge an Trimethylmetylen- bzw. Trimethyl(trimethylsilylmethylen)phosphoran zu farblosen Niederschlägen der Zusammensetzung (Ylid)₂CuCl, die in hohen Ausbeuten isolierbar sind (**1**, **2**). Beim ¹Silberchlorid läuft die Reaktion mit (CH₃)₃PCH₂ demgegenüber rasch zu einem Sekundärprodukt weiter (s. u.). Mit (CH₃)₃P=CHSi(CH₃)₃ aber ist auch hier der 1:2-Komplex (**3**) erhältlich:



Die Produkte **1–3** weisen Zersetzungstemperaturen von 80, 124 bzw. 141°C auf und sind damit für kupfer- und silberorganische Verbindungen ungewöhnlich stabil.

1 und **2**, nicht aber **3**, sind luftempfindlich. **1** löst sich gut in Methylenchlorid und ist darin auch bei 30°C über längere Zeit unzersetzt haltbar. Auch dieser Befund ist für Kupferorganyle bemerkenswert. **2** und **3** reagieren langsam mit Halogenkohlenwasserstoffen, sind aber in Benzol oder Toluol etwas löslich.

Solche Lösungen zeigen ¹H-NMR-Spektren, die mit der angegebenen Zusammensetzung in Einklang sind. Die ³¹P-Resonanz zeigt bei ¹H-Entkopplung nur ein Signal. Selektive Entkopplungsexperimente ¹H-{¹H} und ¹H-{³¹P} beweisen für **1**, daß die Kopplungskonstanten ²J(H₂CP) und ²J(H₃CP) gleiches Vorzeichen besitzen. Damit ist die koordinative Beanspruchung der ylidischen C-Atome nachgewiesen^{7,8)}. In den Infrarotspektren ist für **1** eine Bande bei 573 cm⁻¹ charakteristisch, die einer C–Cu–C-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Für **2** und **3** werden entsprechende Banden bei 522 bzw. 503 cm⁻¹ gefunden.

II. Ylid-Komplexe von Kupferalkylen

Die vermutlich rein salzartigen Komplexe von Yliden mit CuCl und AgCl sollten, wie dies beim Gold bestätigt wurde^{4,5)}, in den Ylid-Komplexen der Metall-alkyle ein nicht-ionisches Gegenstück haben. Entsprechende Versuche zeigten jedoch, daß die außerordentlich geringe Beständigkeit der Kupfer- und Silberalkyle hier wesentlich ungünstigere Verhältnisse schafft.

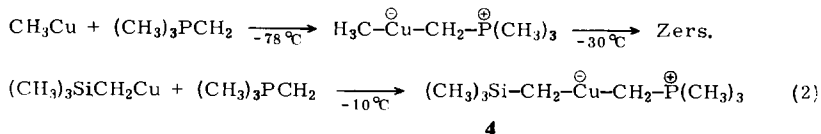
⁵⁾ H. Schmidbaur, Vortrag 6. Internat. Conf. Organometallic Chem., Amherst, Mass., USA 1973, Abstr. of papers, P 5.

⁶⁾ H. Schmidbaur, J. Adlkofer und K. Schwirten, Chem. Ber. **105**, 3382 (1972).

⁷⁾ H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzwow, Chem. Ber. **106**, 1251 (1973)

⁸⁾ K. Hildenbrand und H. Dreeskamp, Z. Naturforsch. **28B**, 226 (1973).

Die Umsetzung einer Suspension des braunen (hochexplosiven)⁹⁾ CH_3Cu mit $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ bei tiefen Temperaturen ergab zwar zunächst deutlich ein farbloses Produkt, bei der Aufarbeitung war jedoch die rasche Zersetzung unter Metallabscheidung nicht aufzuhalten:



Nur das kürzlich auch von anderer Seite beschriebene (Trimethylsilylmethyl)kupfer¹⁰⁾ erlaubte die Isolierung der gesuchten Ylid-Verbindung **4**. Diese Substanz kristallisiert farblos aus stark abgekühlten toluolischen Lösungen und schmilzt unter Zersetzung bei 25°C . **4** ist auch in wenig polaren Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich und zeigt in Benzol das erwartete ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 1). Die extreme Luft- und Temperaturempfindlichkeit erschwerte jedoch die analytischen Bestimmungen.

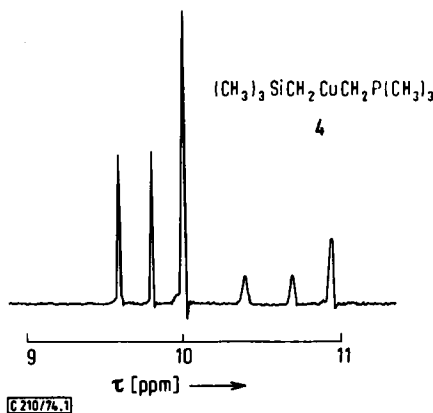


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CuCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (**4**) in Benzol bei $+10^\circ\text{C}$ (60 MHz)

Die Existenz von **4** weist nach, daß die Stabilisierung der $\text{Cu}-\text{C}$ -Bindungen durch das Oniumzentrum auch bei der $\text{C}-\text{Cu}-\text{C}$ -Gruppierung kovalenter Moleküle wirksam ist.

Das dem $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cu}$ entsprechende $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Ag}$ konnte trotz fortgesetzter Bemühungen nicht erhalten werden¹¹⁾.

⁹⁾ H. Gilman, R. G. Jones und L. A. Woods, J. Org. Chem. **17**, 1630 (1952); H. Gilman und J. M. Straley, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **55**, 821 (1936).

¹⁰⁾ M. F. Lappert und R. Pearce, J. C. S. Chem. Commun. **1973**, 24.

¹¹⁾ Vgl. dazu bei K. Yamamoto, K. Nakanishi und M. Kumada, J. Organomet. Chem. **7**, 197 (1962).

5 und **6** sind überraschenderweise kaum luft- und lichtempfindlich und verändern sich als Festsubstanzen nur langsam. Die Lösungen sind weniger stabil, und solche von **6** scheiden z. B. schon nach 1 Tag einen Silberspiegel ab.

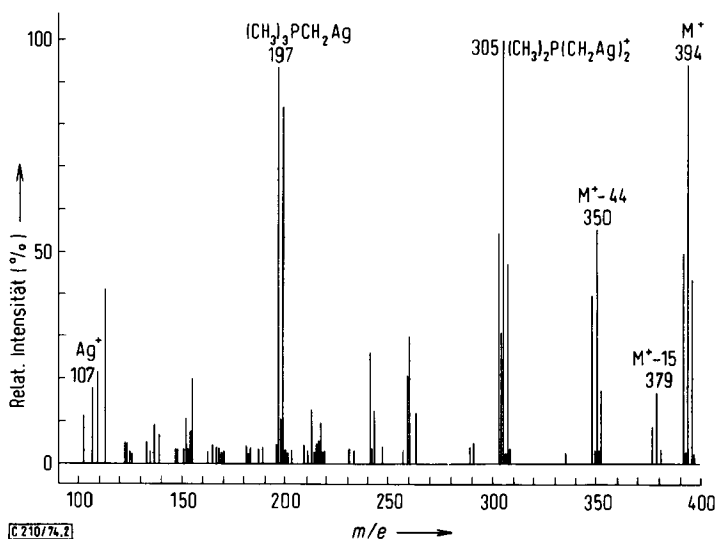


Abb. 2. Massenspektrum von $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Ag}]_2$ (**6**) bei 70 eV und 30°C

Die *NMR-Spektren* bestätigen die Zusammensetzung und Struktur und geben zusätzliche Beweise für die direkte kovalente Wechselwirkung der Metalle mit den jetzt sp^3 -konfigurierten ylidischen C-Atomen in echten σ -Bindungen. Abb. 3,4 gibt als Beispiel die Spektren der besonders interessanten Silberverbindung **6**.

Wichtigstes Detail sind hierbei die bei **6** und **8b** gefundenen Spin-Spin-Wechselwirkungen $^1\text{H-C-107, }^{109}\text{Ag}$ und $^{31}\text{P-C-107, }^{109}\text{Ag}$, die bisher nicht beobachtet worden waren: Sie weisen die angedeutete kovalente C—Ag-Bindung unmittelbar nach¹³⁾. Aus der Größe der Kopplungskonstanten $J(\text{H}_2\text{CP})$ und $J(\text{H}_3\text{CP})$ und ihren relativen Vorzeichen ergibt sich wieder (s. o.) der Bindungszustand der C-Atome.

Die Multiplizität der ^{31}P -Resonanz, ein 1:2:1-Triplett (Abb. 4), beweist nochmals die dimere Natur und die Äquivalenz der beiden Silberatome im Molekül.

Aus den angegebenen Daten wurde für die Metall-Ylide **5–8** auf eine Achtringstruktur mit tetraedrisch konfigurierten C- und P-Atomen und linear zweibindigen Metallatomen (sp -Konfiguration!) geschlossen³⁾. Diese Vorstellung wurde inzwischen durch eine Röntgenstrukturanalyse von **5** an anderer Stelle voll bestätigt¹⁴⁾.

¹³⁾ Seit Abschluß dieser Arbeiten wurden Kopplungen organisch gebundener H-Atome mit Silberkernen auch von anderer Seite beschrieben: *J. G. Noltes*, Vortrag 6. Internat. Conference Organometallic Chem., Amherst, Mass., USA 1973. Eine Kopplung über die direkte P—Ag-Bindung war schon früher angegeben worden: *E. L. Muettterties* und *C. W. Aleganti*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4114 (1970), und **94**, 6386 (1972).

¹⁴⁾ *G. Nardin*, *L. Randaccio* und *E. Zangrando*, *J. Organomet. Chem.* **74**, C 23 (1974).

Die hier beschriebenen kupfer- und silberorganischen Verbindungen gehören zu den stabilsten der bisher beschriebenen Beispiele dieser Reihe überhaupt. Sie sind damit gleichzeitig wohl die erstaunlichsten Species in der Klasse der Ylidverbindungen von Übergangsmetallen¹⁾.

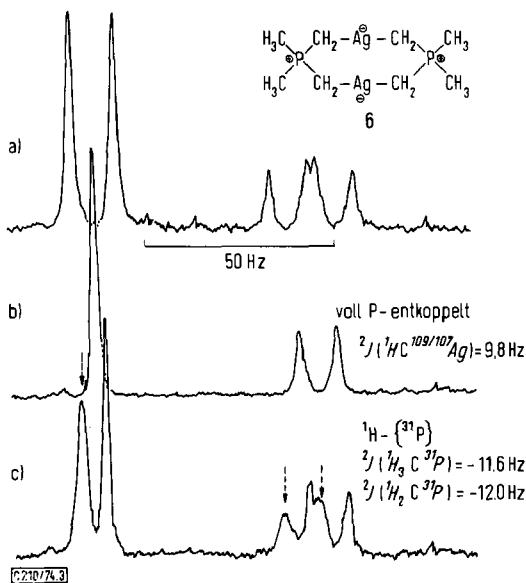


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektren von **6** in Benzol bei 30°C , a) ohne Entkopplung, b) mit voller Entkopplung der Phosphorkerne und c) beim $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -Experiment zur Bestimmung der relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten. (Der Intensitätsverlust der jeweiligen linken Komponente der drei Dublettsignale weist gleiches Vorzeichen von $^2J(\text{H}_3\text{C P})$ und $^2J(\text{H}_2\text{C P})$ nach.)

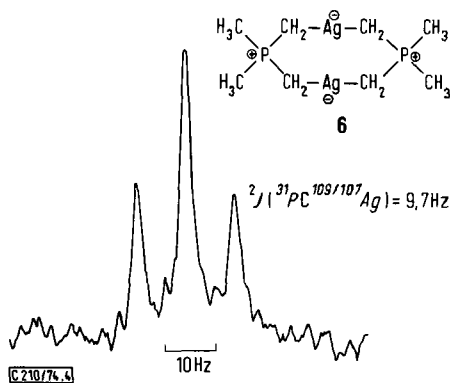


Abb. 4. ^{31}P -NMR-Spektrum von **6** in Toluol bei 30°C (^1H -entkoppelt)

Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie* sowie — durch Chemikalienspenden — von den Firmen *Bayer AG* und *Knapsack AG*. Den Herren Dr. *W. Buchner* und *C. P. Kneis* danken wir für die Aufnahme der anspruchsvolleren NMR-Spektren und ihre Diskussion.

Experimenteller Teil

Bis(trimethylphosphinmethyl)kupfer(I)-chlorid (1)

a) Zu einer Lösung von 0.860 g (Trimethylphosphin)kupfer(I)-chlorid (4.92 mmol) in 30 ml Benzol werden bei 20°C 0.886 g (CH₃)₃PCH₂ (0.85 mmol), verdünnt mit 5 ml Benzol, gegeben. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag. Nach achtstündigem Rühren wird filtriert, mit Benzol mehrfach gewaschen und i. Vak. getrocknet. Im Filtrat ist (CH₃)₃P nachweisbar (Geruch, NMR). Ausb. > 1.10 g (>80%). Farblose Kristalle, Zers.-P. 80°C.

C₈H₂₂ClCuP₂ (279.2) Ber. C 34.41 H 7.94 Cu 22.76 Gef. C 33.67 H 7.72 Cu 23.51

b) **1** entsteht auch aus CuCl und (CH₃)₃PCH₂ in Benzol, jedoch ist das Produkt wegen der beginnenden Weiterreaktion zu **5** und [(CH₃)₄P]Cl mit letzterem verunreinigt (s. u.).

¹H-NMR (CH₂Cl₂, 35°C): CH₃ τ = 9.13, d, 9H, *J*(H₃CP) = -13 Hz; CH₂ 9.57, d, 2H, *J*(H₂CP) = -15 Hz. — ³¹P-NMR (wie oben, H-entkoppelt): δ = -23.8 ppm, s.

Bis(trimethylphosphin(trimethylsilylmethylen))kupfer(I)- und -silber(I)-chlorid (2 bzw. 3)

a) Die Suspension von 0.303 g CuCl (3.05 mmol) in 30 ml Benzol wird mit 1.06 g (CH₃)₃PCHSi(CH₃)₃ (6.54 mmol) wie bei **1** umgesetzt. Ausb. 1.30 g (99%) farbloses **2**, Zers.-P. 124°C.

¹H-NMR (Benzol, 35°C): CH₃P τ = 8.83, d, 9H, *J*(H₃CP) = -13 Hz; CH 10.48, d, 1H, *J*(HCP) = -14 Hz; CH₃Si 10.30, s, 9H. — Für ³¹P-NMR ist die Löslichkeit zu gering. C₁₄H₃₈ClCuP₂Si₂ (423.6) Ber. C 39.69 H 9.04 Cu 15.00 Gef. C 37.51¹⁵⁾ H 9.36 Cu 15.82

Analog entsteht aus 0.511 g AgCl (3.54 mmol) und 1.22 g des gleichen Ylids (7.53 mmol) das farblose, lichtempfindliche **3**. Ausb. 1.65 g (100%). (Die Apparatur ist vor Licht zu schützen.) Zers.-P. 141°C.

¹H-NMR (CH₂Cl₂, 35°C): CH₃P τ = 8.38, d, 9H, *J*(H₃CP) = -13 Hz; CH 9.83, d, 1H, *J*(HCP) = -17 Hz; CH₃Si 9.73, s, 9H. — ³¹P-NMR (Benzol, 35°C): δ = -21.1 ppm, s.

C₁₄H₃₈AgClP₂Si₂ (467.9) Ber. C 35.94 H 8.19 Gef. C 36.23 H 8.64

b) **2** und **3** entstehen auch aus den (CH₃)₃P-Komplexen: Dazu wurden 0.421 g (CH₃)₃PCuCl (2.40 mmol) in 25 ml Toluol mit 0.84 g des Ylids (5.02 mmol) umgesetzt. Ausb. 0.895 g **2** (88%).

Aus 0.386 g (CH₃)₃PAgCl (1.76 mmol) und 0.65 g Ylid (4.01 mmol, Überschuß) wurden analog 0.770 g **3** erhalten (93%).

(*Trimethylsilylmethyl)kupfer(I)-trimethylphosphinmethylen (4)*: Eine auf -10°C gekühlte Lösung von 0.610 g (CH₃)₃SiCH₂Cu¹⁰⁾ (4.06 mmol) in 10 ml Toluol wird mit einer Lösung von 0.364 g (CH₃)₃PCH₂ in 5 ml Toluol vereinigt. Die Apparatur ist vor Licht zu schützen. Nach 30 min wird i. Vak. eingengt und durch Kühlen auf -20°C kristallisiert. Es wird bei -10°C filtriert, i. Vak. getrocknet und unter Lichtschutz in Vorratsgefäße übergeführt. Ausb. 0.830 g (85%) farblose Kristalle, Zers.-P. 25°C.

¹⁵⁾ Schwierigkeiten bei der Verbrennung.

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol, 10°C): CH_3P $\tau = 9.73$, d, 9H, $J(\text{H}_3\text{CP}) = -12.5$ Hz; CH_2P 10.5, d, 2H, $J(\text{H}_2\text{CP}) = -14.0$ Hz; CH_3Si 10.0, s, 2H; CH_2Si 10.97, s, 9H. — ^{31}P wurde wegen Zersetzlichkeit nicht gemessen. — Die zu **4** analoge Goldverbindung weist ähnliche NMR-Parameter auf⁴⁾.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cu}_2\text{P}_2\text{Si}$ (241.9) Ber. Cu 26.27 Gef. Cu 27.7 (Einwiegeschwierigkeiten)

Dimeres Kupfer(I)-[dimethylphosphonium-bis(methylid)] (5)

a) Eine benzolische Suspension von 1.10 g CuCl (11.1 mmol) wird bei 20°C mit 2.00 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ (22.2 mmol) versetzt. Es tritt deutlich exotherme Reaktion ein. Nach 12stdg. Rühren wird vom gebildeten $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{Cl}$ abfiltriert, letzteres mehrfach mit Benzol gewaschen, und die Filtrate werden i. Vak. eingengt. Der Rückstand ist aus Toluol/n-Pentan (1:1) kristallisierbar. Ausb. 1.53 g (90%), Schmp. $136-138^\circ\text{C}$, farblose Kristalle. Sublimierbar bei $100^\circ\text{C}/0.1$ Torr. Nur wenig luftempfindlich.

Massenspektrum (70 eV, 30°C): $m/e = 306$ (100%, M^+ mit ^{65}Cu), 291 (24.6, $\text{M}^+ - 15$). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 30°C): CH_3 $\tau = 9.50$, d, 3H, $J(\text{H}_3\text{CP}) = -11.6$ Hz; CH_2 10.08, d, 4H, $J(\text{H}_2\text{CP}) = -13.4$ Hz. — $^{31}\text{P-NMR}$ (wie oben): $\delta = -24.2$ ppm, s.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Cu}_2\text{P}_2$ (305.3) Ber. C 31.47 H 6.60 Gef. C 31.04 H 6.95

b) Aus 0.585 g **1** (2.10 mmol) und 0.1 ml $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ (Hilfsbase zur Umylidierung) entsteht nach 8 h in Tetrahydrofuran neben $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{Cl}$ ebenfalls **5**. Ausb. 0.123 g (38%). Die Ausb. steigt mit der Reaktionsdauer weiter an. Gleiches gilt für Ansätze mit $(\text{CH}_3)_3\text{PCuCl}$, bei denen intermediär **1** entsteht (s. o.).

Dimeres Silber(I)-[dimethylphosphonium-bis(methylid)] (6): 0.91 g $(\text{CH}_3)_3\text{PAgCl}$ (4.12 mmol) werden in 15 ml Toluol bei -20°C auf einmal mit 0.74 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ versetzt (8.24 mmol). Danach läßt man auf 20°C kommen und rührt verschlossen für 10 h. Dann wird wie bei **5** aufgearbeitet. Bei -30°C kristallisiert aus Toluol farbloses **6**. Ausb. 0.75 g (92%), Schmp. $153-155^\circ\text{C}$ (Zers.), Sublimation bei $150^\circ\text{C}/0.1$ Torr.

Massenspektrum (70 eV, 30°C): Abb. 2. — $^1\text{H-NMR}$ (wie **5**): CH_3 $\tau = 9.50$, d, 3H, $J(\text{H}_3\text{CP}) = -11.6$ Hz; CH_2 10.0, dd, 2H, $J(\text{H}_2\text{CP}) = -12.0$, $J(\text{H}_2\text{C}Ag) = \pm 9.8$ Hz, $J(\text{H}_2\text{CPC}_2\text{H}_5)$ klein. — $^{31}\text{P-NMR}$ (wie oben): $\delta = -28.6$ ppm, t, $J(\text{PC}Ag) = \pm 9.7$ Hz.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Ag}_2\text{P}_2$ (393.9) Ber. C 24.39 H 5.12 Gef. C 25.02 H 5.35

Dimere Kupfer(I)- und Silber(I)-[methylphenylphosphonium-bis(methylide)] (7a, b) bzw. -[diphenylphosphonium-bis(methylide)] (8a, b): Zur Darstellung wurde wie oben verfahren. **7a**: 1.67 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCuCl}$ (9.54 mmol), 2.90 g $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{PCH}_2$ (19.06 mmol), 15 ml Toluol. Reaktionszeit 6 Tage. Ausb. 1.30 g (64%). Sehr leicht zersetzliche gelbe Kristalle. Es waren wegen Einwiegeproblemen keine guten Analysenwerte erhältlich.

Massenspektrum (70 eV, 30°C): $m/e = 432$ (100%, M^+), 417 (27, $\text{M}^+ - 15$). — $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, 10°C): CH_3 $\tau = 9.10$, d, und 9.24 d, 3H, $J(\text{H}_3\text{CP}) = 12.1$ Hz; CH_2 9.72, d, und 9.55, d, 4H, $J(\text{H}_2\text{CP}) = 13.6$ Hz; C_6H_5 m am Lösungsmittelsignal. — $^{31}\text{P-NMR}$ (wie oben): $\delta = -29.8$ ppm, s, br. (Die Aufspaltung der τCH_3 - und τCH_2 -Werte beruht auf *cis/trans*-Isomerie für $\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$ am Ring.)

7b: 1.30 g $(\text{CH}_3)_3\text{PAgCl}$ (5.92 mmol), 1.80 g $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{PCH}_2$ (11.8 mmol), 25 ml Toluol. Ausb. 0.97 g (63%) gelbe Kristalle, weniger empfindlich als **7a**.

Massenspektrum (70 eV, 30°C): $m/e = 520$ (80%, M^+), 505 (32, $\text{M}^+ - 15$); 490 (22, $\text{M}^+ - 30$). — $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, 10°C): CH_3 $\tau = 8.92$, d, br, 3H, $J(\text{H}_3\text{CP}) = 12$ Hz; CH_2 9.77, d, br, 4H, $J(\text{H}_2\text{CP}) = 13$ Hz; C_6H_5 m, am Benzolsignal. — $^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol, 10°C): $\delta = -31.4$

ppm, s, br. (auch bei -50°C). (Die Isomerie macht sich hier nur in Verbreiterungen bemerkbar und $J(\text{H}_2\text{CAg})$ ist nicht zu beobachten. Vermutlich liegen Austauschphänomene vor).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Ag}_2\text{P}_2$ (518.1) Ber. C 41.73 H 4.67 Ag 41.64 Gef. C 41.03 H 5.11 Ag 40.07

8a: 0.70 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCuCl}$ (4.0 mmol), 2.00 g $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2$ (7.6 mmol), 25 ml Toluol. Ausb. 0.53 g (48%) gelbe, sehr zersetzliche Kristalle.

Die Massenspektren zeigten nur Fragmente. — $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, 10°C): CH_2 $\tau = 9.55$, d, $J(\text{H}_2\text{CP}) = 13.4$ Hz; C_6H_5 m, am Benzolsignal. — $^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol, 10°C): $\delta = -30.5$ ppm, s.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{P}_2$ (535.5) Ber. C 60.75 H 5.10 Gef. C 61.7 H 5.74

8b: 1.00 g $(\text{CH}_3)_3\text{PAgCl}$ (4.56 mmol), 2.41 g $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2$ (9.12 mmol), 20 ml Toluol. Ausb. 0.82 g (56%) gelbe Kristalle, weniger luftempfindlich als **8a**, aber schwer zu reinigen.

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol, 10°C): CH_2 $\tau = 9.57$, dd, $J(\text{H}_2\text{CP}) = 12.5$, $J(\text{H}_2\text{CAg}) = 9.8$ Hz. — $^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol, 10°C): $\delta = -34.9$ ppm, t, $J(\text{PCAg}) = 8.0$ Hz.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Ag}_2\text{P}_2$ (642.2) Ber. C 52.36 H 4.39 Ag 33.59 Gef. C 54.1 H 5.13 (Ag 27.2¹⁶⁾)

¹⁶⁾ Stark lichtempfindlich! Im Massenspektrum Fragmente.

[210/74]