

CYCLOMETALLIERTE Pd- UND Pt-KOMPLEXE DER (*o*-LITHIOBENZYL)DIORGANOPHOSPHINE

HANS-PETER ABICHT und KURT ISSLEIB*

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16, 402
 Halle/Saale (D.D.R.)*

(Eingegangen den 17. Juli 1979)

Summary

The (*o*-lithiobenzyl)diorganophosphines $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PR}_2$ ($R = \text{Ph, Me, } t\text{-Bu}$) form the corresponding cyclometalated complexes when allowed to react with $\text{MCl}_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{S}$ ($M = \text{Pd, Pt}$). Under our reaction conditions they appear to be formed in the *cis*-form only. Mixed cyclometalated species are described as well as the behaviour of some cyclometalated compounds towards HCl , Br_2 and HgBr_2 and reactions with $n\text{-BuLi}$. The IR and NMR spectra of the prepared complexes are discussed.

Zusammenfassung

(*o*-Lithiobenzyl)diorganophosphine $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PR}_2$ ($R = \text{Ph, Me und } t\text{-Bu}$) bilden mit $\text{MCl}_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{S}$ ($M = \text{Pd, Pt}$) die entsprechenden cyclometallierten Komplexe, die unter den von uns gewählten Bedingungen nur in der *cis*-Form auftreten. Sowohl gemischt-cyclometallierte Verbindungen dieser Art als auch das Reaktionsverhalten ausgewählter Metallacyklen gegenüber HCl , Br_2 und HgBr_2 sowie die Umsetzung mit $n\text{-BuLi}$ werden beschrieben und IR- und NMR-Spektren der hergestellten Komplexe diskutiert.

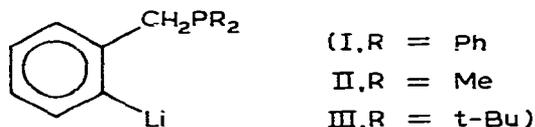
Einleitung

Cyclometallierte Verbindungen haben auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften, ihres Einsatzes in der organischen Synthese und der Möglichkeit des Studiums der Aktivierung von C—H-Bindungen in jüngster Zeit grosses Interesse gefunden [1—4]. In den zitierten Übersichten werden u.a. auch detaillierte Angaben über verschiedene Synthesemöglichkeiten solcher Komplexe gemacht. Im allgemeinen wird diese durch bestimmte sterische Anforderungen der Liganden, durch die Basizität des Metalls und geeignete Abgangsgruppen am Metall beeinflusst. Die universellste Methode zur Darstellung dieser Substanzklasse ist der

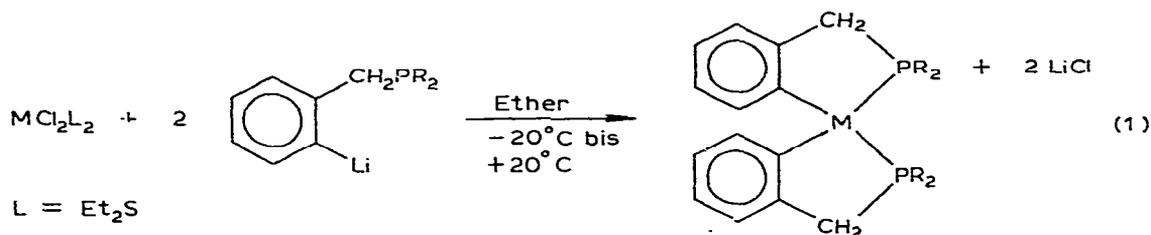
Metall–Metall-Austausch. Die im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität C-metallierter Phosphine bearbeiteten *o*-Lithiobenzyl-diorganophosphine [5] eignen sich sehr gut, um cyclometallierte Komplexverbindungen herzustellen [6]. Das Fehlen eines β -Wasserstoffatoms und der für Phosphorverbindungen begünstigte Chelat-Fünfring sollten sehr stabile Komplexe erwarten lassen.

Ergebnisse

Die *o*-Lithiobenzyl-diorganophosphine (I–III) reagieren in Ether gemäss Gl. 1



in guten Ausbeuten zu den cyclometallierten Komplexen IV–IX.



Nr.	M	R
IV	Pd	Ph
V	Pt	Ph
VI	Pd	Me
VII	Pt	Me
VIII	Pd	t-Bu
IX	Pt	t-Bu

Während Cyclometallierungsreaktionen für $\{[\text{BzP}(\text{t-Bu})_2]_2\text{PdCl}_2\}$ unter Bildung eines chloro-verbrückten Zweikernkomplexes erfolgreich verliefen [7a,b], blieben analoge Versuche mit Pd- bzw. Pt-Komplexen des Dimethylbenzylphosphins erfolglos [8].

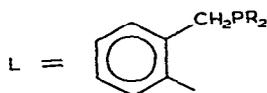
In Ergänzung zu früheren Arbeiten [6] ist nunmehr festzustellen, dass IV–IX in Ether ausschliesslich *cis*-konfiguriert sind. Wenn man von Löslichkeitseffekten absieht, könnte der grosse *trans*-Effekt des Phenyl-Liganden dafür verantwortlich zeichnen, da ganz allgemein solche Produkte entstehen, in denen sich die beiden Gruppen mit dem grössten *trans*-Effekt nicht gegenüberstehen.

So reagieren auch *cis*-konfigurierte Phosphin-Komplexe viel bereitwilliger mit Lithiumorganen als die entsprechenden *trans*-Vertreter [9]. Der vergleichsweise grosse *trans*-Einfluss des Ph⁻-Liganden zeigt sich auch in den kleinen $^1J(\text{Pt-P})$ -Konstanten [10]. Für die von uns formulierte *cis*-Struktur ist die $^1\text{H-NMR}$ -Spek-

troskopie aussagekräftig, da im Falle der *cis*-Konfiguration die Protonen der Methyl-, Methylen- oder auch *t*-Butylgruppen am Phosphor als Dublett erscheinen, während für *trans*-Analoge eine Triplett-Struktur zu erwarten wäre [11–13]. Lediglich in wenigen bisher bekannten *cis*-Komplexen ist die Wechselwirkung ${}^2J(\text{P}-\text{P}')$ so gross, dass auch hier eine Triplett-Struktur zu verzeichnen ist [14]. Übergänge hierbei bilden *cis*-Komplexe, in denen ein sogenanntes "filled in"-Dublett (*fd*) auftritt [15], wie dies auch für den Komplex VI zu beobachten war.

Auf Grund der hohen sterischen Belastung durch die *t*-Butylgruppen sind die Komplexe VIII und IX nicht mehr planar, was eine Nichtäquivalenz der Methylenprotonen zur Folge hat, so dass diese im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als AB-Teil eines ABX-Spektrums (genauer eines ABXX'B'A'-Spektrums) (Fig. 1) erscheinen.

Bemerkenswert ist weiterhin die hohe thermische Stabilität besonders der am Phosphor phenylsubstituierten Komplexe; V schmilzt beispielsweise erst bei 316°C . Unter den von uns gewählten Bedingungen sind folglich im Massenspektrum keine Molpeaks zu finden, während die am Phosphor aliphatisch substituierten Komplexe alle einen Molpeak geringer Intensität ($\sim 5\%$) aufweisen, wie dies generell für Verbindungen des Typs PhCH_2X anzutreffen ist. Die beschriebenen cyclometallierten Komplexe zeigen aber im Massenspektrum als charakteristische Bruchstücke mit hoher und vergleichbarer Intensität das Tropyliumkation $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ als Schlüsselbruchstück, das $[\text{PR}_2]^+$ -Fragment und den Liganden $[\text{L}]^+$.



Die IR-Spektren stehen mit der formulierten Struktur ebenfalls im Einklang [6,16].

Die Phenyl-Adsorption bei 700 cm^{-1} wird in *o*-disubstituierten Benzolen inaktiv, während eine Bande bei $1580\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ aktiv wird bzw. intensiv auftritt. Durch die Verschiedenheit der beiden *o*-Substituenten erscheint im Falle der

TABELLE 1

 ${}^{31}\text{P}$ - UND ${}^1\text{H}$ -NMR-DATEN VON IV–IX^a

Verbindung	$\delta(\text{P})^c$	${}^1J(\text{Pt}-\text{P})$	$\delta(\text{CH}_2)[{}^2J(\text{PH})]^b$	$\delta(\text{MeP})[{}^2J(\text{PH})]$	$\delta(\text{t-BuP})[{}^3J(\text{PH})]$
IV	40.9		3.88(d) [10.0]		
V	42.8	1.856	3.85(d) [10.0]		
VI	17.6		3.30(fd) [8.6]	1.40(d) [7.0]	
VII	17.27	1.791	3.29(d) [9.5] ${}^3J(\text{PtH})$ 18.6	1.56(d) [7.9] ${}^3J(\text{PtH})$ 18.8	
VIII	77.28		H_A 3.66; H_B 3.10 ${}^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 14.1 ${}^2J(\text{H}_A\text{P})$ 3.1 ${}^2J(\text{H}_B\text{P})$ 10.9		1.01(d) [11.7] 1.46(d)
IX	79.77	1.679	H_A 3.58; H_B 3.24 ${}^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 14.5 ${}^2J(\text{H}_A\text{P})$ 5.0 ${}^2J(\text{H}_B\text{P})$ 9.6		1.11(d) [11.9] 1.51(d)

^a Wenn nicht anders vermerkt: ${}^{31}\text{P}$ -NMR in CDCl_3 (δ , ppm) gegen H_3PO_4 ext. = 0 und ${}^1\text{H}$ -NMR in CDCl_3 gegen HMDS int.; J in Hz. ^b $J = (nJ + n+2J)$. ^c Positive Werte von δ bedeuten schwächeres Feld bezüglich H_3PO_4 .

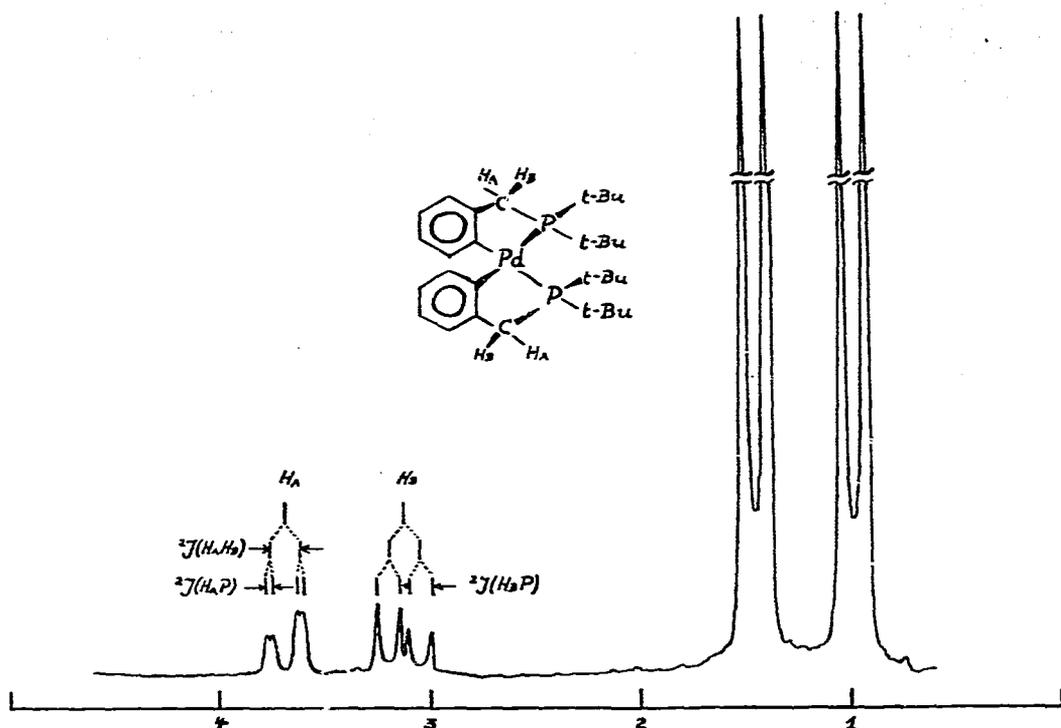
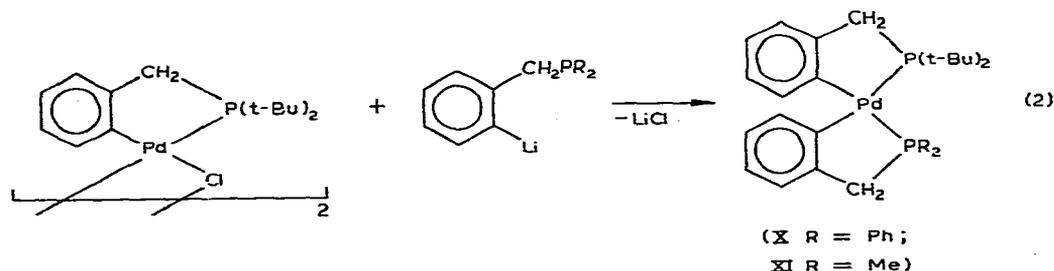


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VIII.

Komplexe VI–IX eine neue Bande zwischen 730 und 739 cm^{-1} . Für IV und V ist im IR nur die Schwingung um 1600 cm^{-1} charakteristisch, da in den anderen Bereichen die mono-substituierten Phenylringe überlagern. Allen gemeinsam ist eine Bande bei 1100 cm^{-1} .

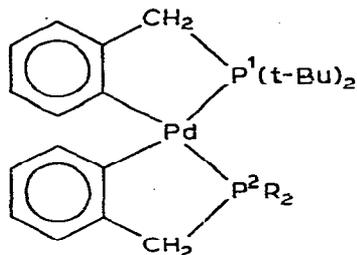
Wie bereits berichtet [6], gestattet der Einsatz *o*-lithierter Species die Darstellung gemischt-cyclometallierter Verbindungen, die bisher nach anderen Methoden nicht zugänglich waren.

Die Komplexe X und XI resultieren in Form farbloser Kristalle, wenn das *sym*-Di- μ -chloro-bis[*o*-(di-*t*-butylphosphinomethyl)phenyl]-dipalladium [7a] mit I bzw. II im Moiverhältnis 1/2 umgesetzt wird (Gl. 2). Der Komplex X ist von uns bereits beschrieben [6] und dient hier nur als Vergleichssubstanz.



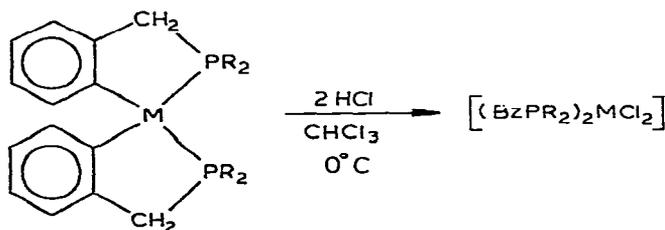
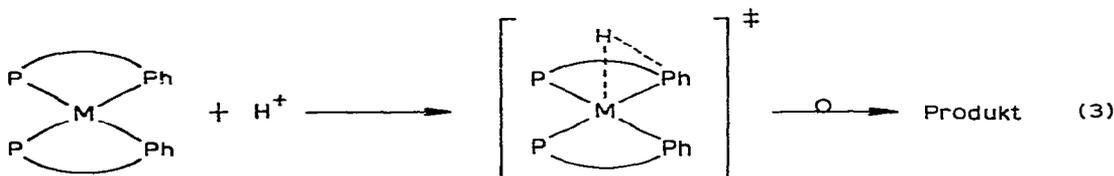
Wie die NMR-Daten für XI belegen (vgl. Tab. 2), ist auch hier nur ausschliesslich die *cis*-Konfiguration zu beobachten.

TABELLE 2

 ^{31}P -NMR- UND ^1H -NMR-DATEN (δ (ppm) UND J (Hz)) VON X UND XI

	R	$\delta(\text{P}^1); \delta(\text{P}^2)$ [$^2J(\text{P}^1\text{P}^2)$]	$\delta(\text{CH}_2\text{P}^1)$ [$^2J(\text{P}^1\text{H})$] $\delta(\text{CH}_2\text{P}^2)$ [$^2J(\text{P}^2\text{H})$]	$\delta(\text{PMe})$ [$^2J(\text{PH})$]	$\delta(\text{P}(\text{t-Bu}))$ [$^3J(\text{PH})$]
X	Ph	81.6; 39.1 [19.0]	3.32(d) [9.0] 3.24(d) [7.1]		0.94(d) [12.0]
XI	Me	85.9; 9.8 [22.0]	3.30(d) [9.8] 3.31(d) [7.8]	1.39(d) [7.8]	1.19(d) [12.4]

Während die Komplexe IV–XI gegen H_2O bei Raumtemperatur hinreichend stabil sind, reagieren sie mit etherischer HCl unter exothermer Reaktion und Spaltung der $\text{M}-\text{C}$ -Bindung. Für eine elektrophile Spaltung dieser Art existieren mechanistisch mehrere Möglichkeiten [17]; sie sollen hier nicht weiter besprochen werden, jedoch ist im Falle eines starken *trans*-Liganden ein direkter Protonen-Transfer über einen 3-Zentren-Übergangszustand am wahrscheinlichsten (Gl. 3).



Nach Aussage der NMR-Spektren (vgl. Tab. 3) verläuft die Spaltung für die Platinkomplexe mit $\text{R} = \text{Ph}$, Me unter Erhalt der Konfiguration ab, d.h. es entstehen nur die entsprechenden *cis*-Phosphinkomplexe XII [15] und XIII. Im Falle der analogen Palladium-Verbindungen IV und VI hingegen entsteht ein *cis-trans*-Isomerengemisch von XIV [15] und XV [8].

Die Spaltung der $\text{M}-\text{C}$ -Bindung ist auch IR-spektroskopisch nachweisbar, da

TABELLE 3

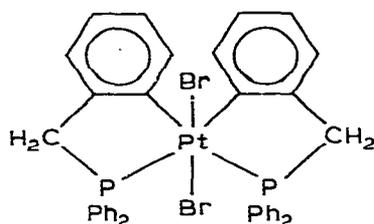
 ^{31}P - UND ^1H -NMR-DATEN (δ (ppm) UND J (Hz)) FÜR $[(\text{BzPR}_2)_2\text{MCl}_2]$

Nr.	M	R	$\delta(\text{P})$	$^1J(\text{Pt}-\text{P})$	$\delta(\underline{\text{CH}_2\text{P}})[^2J(\text{PH})]$	$\delta(\text{MeP})[^2J(\text{PH})]$
XII	Pt	Ph	9.87	3.782		
XIII	Pt	Me	-8.43	3.600		
XIV	Pd	Ph	30.29		4.07(d) [11.8]	
			20.03		3.91(t) [8.0]	
XV	Pd	Me	15.84		3.35(d) [12.2]	1.26(d) [11.6]
			-2.68		3.32(t) [8.1]	1.34(t) [6.9]

in den Komplexen XII–XVI die für einen mono-substituierten Phenylring charakteristische Bande bei 700 cm^{-1} wieder auftritt.

Abweichend verlaufen die Reaktionen zwischen HCl und den cyclometallierten Komplexen VIII und IX ($\text{R} = t\text{-Bu}$). Während für IX ein noch nicht restlos geklärtes Gemisch (vermutlich prim. oxidative Addition von HCl und anschliessend teilweise Spaltung) entsteht, resultiert nach ^1H -NMR-Aussagen nach Spaltung von VIII nur das *cis*- $\{[\text{BzP}(t\text{-Bu})_2]_2\text{PdCl}_2\}$ (XVI). $\delta(\text{P})$ 39.72 ppm; $\delta(\underline{\text{CH}_2\text{P}})$ 3.15 ppm (d); $^2J(\text{PH})$ 9.9 Hz; $\delta(t\text{-BuP})$ 1.40 ppm (d); $^3J(\text{PH})$ 13.9 Hz. Stellt man XVI aus seinen Komponenten in Methanol her, dann entsteht ausschliesslich das *trans*-Isomere [7a]. Die Reaktivität einer M–C-Bindung auch gegenüber anderen Elektrophilen war Ziel zahlreicher Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen [18–20].

Im Zuge der Umsetzung von V mit Brom entsteht als Hauptprodukt der kanariengelbe Pt^{IV} -Komplex (XVII). Daneben sind NMR-spektroskopisch bereits Komplexe zu identifizieren, die auf Spaltung der M–C-Bindung zurückzuführen sind.

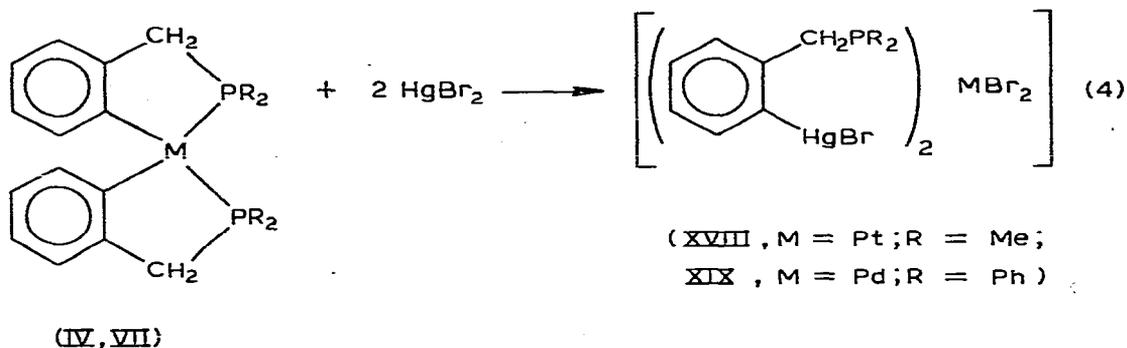


(XVII)

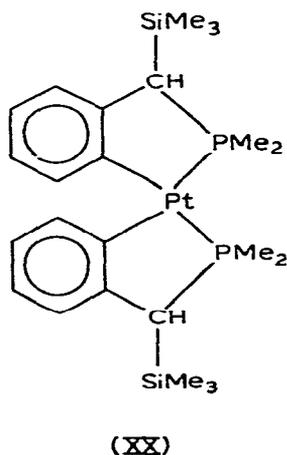
Charakteristisch ist die signifikant kleine $^1J(\text{Pt}-\text{P})$ -Konstante, mit einem Wert von 1.250 Hz ($\delta(\text{P})$ 10.74 ppm). Für entsprechende Pd-Verbindungen ist die Oxydationsstufe 4 in der Regel instabil [9]. Andererseits ist bekannt, dass das Halogen auch auf infolge Metallierung aktivierte C–H-Bindungen halogenierend wirken kann [21,22].

Erwartungsgemäss verlaufen die Umsetzungen von IV–IX mit HgBr_2 zu mercurierten Derivaten (Gl. 4), für IV und VII soll dies näher untersucht werden. Im Verlaufe der leicht exothermen Reaktion von VII mit HgBr_2 zum hellgelben Komplex XVIII tritt als Nebenreaktion Reduktion zu Hg auf.

Zur Modifizierung der hier beschriebenen cyclometallierten Komplexe eignet



sich die Reaktion mit *n*-BuLi und nachfolgende Umsetzung mit Elektrophilen. Auf Grund der Komplexbildung ist die Acidität der Methylenprotonen weiter erhöht, so dass eine Metallierung ohne Schwierigkeiten erfolgt. Gibt man z.B. zu einer Suspension von VII in Ether die zweimolare Menge *n*-BuLi, so hat sich nach einigen Minuten eine tiefrote Lösung gebildet. Nach Zugabe von Trimethylchlorosilan und entsprechender Aufarbeitung resultiert der Komplex XX in farblosen Kristallen.



Demgegenüber reagieren cyclometallierte Palladium-Komplexe mit Stickstoff als Donoratom mit Lithiumorganylanen im Sinne einer selektiven *o*-Alkylierung bzw. *o*-Arylierung des Liganden [23].

In XX sind durch die Anwesenheit der Trimethylsilylgruppen die am Phosphor fixierten Methylgruppen nicht mehr äquivalent.

¹H-NMR (CDCl₃; auf Benzol 7.28 ppm gelockt): δ(SiMe₃) 0.14 ppm(s); δ(PMe) 1.26 ppm(d); ²J(PH) 8.0 Hz; ³J(PtH) 22.2 Hz; 1.65 ppm(d); ²J(PH) 7.6 Hz; ³J(PtH) 19.6 Hz; δ(PCH) 2.57 ppm(d); ²J(PH) 14.0 Hz; ³J(PtH) 40.0 Hz.

³¹P-NMR: δ(P) 19.86 ppm; ¹J(PtP) 1.839 Hz.

Im IR erscheinen die Banden der Trimethylsilylgruppen charakteristisch bei 850 und 1248 cm⁻¹.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitssensitiven Verbindungen werden unter Argon und mit ketyltrockenen Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: (KBr) "UR 20", VEB Carl Zeiss Jena. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian "MAT CH-8" (70 eV). Die Verbindungen I und II sind von uns bereits beschrieben [5,24]. Die analytische Daten der Verbindungen IV–XVI sind in der Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

(o-Brombenzyl)-di-t-butylphosphin

16.1 g $\text{HP}(\text{t-Bu})_2$ werden in einem 500 ml-Dreihalskolben mit 27.6 g *o*-Brombenzylbromid gemischt. Nach ca. 15 Min. ist die Temperatur auf etwa 70°C gestiegen und das Phosphoniumsalz scheidet sich in Form farblosen Kristalle ab. Zur vervollständigung der Reaktion erhitzt man noch 1 Stunde auf dem Wasserbad, löst dann in sauerstofffreiem Wasser und versetzt bis zur alkalischen Reaktion mit 2N NaOH. Die Mischung wird 3 mal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt, die etherische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und fraktioniert destilliert. Kp $138\text{--}142^\circ\text{C}/2\text{ mmHg}$, nahezu farbloses Öl. Ausbeute: 16.1 g (46.5%), nicht optimiert (Gef.: P, 9.80; Br, 25.6. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BrP}$ ber.: P, 9.83; Br, 25.36%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; HMDS int.) $\delta(\text{CH}_2\text{P})$ 2.96 ppm(d); $^2\text{J}(\text{PH})$ 3.1 Hz; $\delta(\text{t-BuP})$ 1.13 ppm(d); $^3\text{J}(\text{PH})$ 10.8 Hz.

(o-Brombenzyl)-di-t-butyl-methylphosphoniumjodid

1.75 g *(o*-Brombenzyl)-di-t-butylphosphin werden in Ether mit einem geringen Überschuss MeI versetzt und 3 Stunden stehengelassen. Die farblosen Kristalle werden abgesaugt, aus EtOH/Ether umkristallisiert und getrocknet. Ausbeute: 2.0 g (80%); F.P. $243\text{--}245^\circ\text{C}$ (Gef.: P, 6.94; J, 27.86. $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{BrJP}$ ber.: P, 6.77; J, 27.76%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; HMDS int.): $\delta(\text{CH}_2\text{P})$ 4.25 ppm(d); $^2\text{J}(\text{PH})$ 13.9 Hz; $\delta(\text{MeP})$ 2.14 ppm(d); $^2\text{J}(\text{PH})$ 11.7 Hz; $\delta(\text{t-BuP})$ 1.52 ppm(d); $^3\text{J}(\text{PH})$ 15.7 Hz.

(o-Lithiobenzyl)-di-t-butylphosphin (III)

2.33 g *(o*-Brombenzyl)-di-t-butylphosphin werden in 40 ml *n*-Pentan bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge *n*-BuLi versetzt. Nach 1-stündigem Rühren wird das farblose, extrem luftempfindliche III abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1.35 g (76.7%) (Gef.: P, 12.65; Li, 2.54. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{LiP}$ ber.: P, 12.79; Li, 2.86%).

Führt man die Metallierung in Ether aus, bleibt III hellgelb in Lösung und kann so für weitere Umsetzungen verwendet werden.

Bis[o-(diorganophosphinomethyl)phenyl]-metall(II)-Komplexe (IV–IX)

Etwa 0.01 Mol des jeweiligen *(o*-Lithiobenzyl)-diorganophosphins werden in Ether vorgelegt, auf ca. -20°C gekühlt und unter Rühren mit 0.005 Mol Komplexsalz ($\text{MCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{S}$) portionsweise versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 2 Stunden. Man engt etwas ein und filtriert ab. Der Niederschlag wird in der angegebenen Reihenfolge mit Ether, MeOH, H_2O , MeOH und Ether gewaschen (A) oder mit CH_2Cl_2 extrahiert, eingengt und mit Pentan gefällt (B). Man kristallisiert aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ oder $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ um. Analytische Daten s. Tabelle 4.

TABELLE 4

ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE *cis*-IV—X

Nr.	M	R	Ausbeute (%) (Methode)	Schmelzpunkt (°C) Farbe	Summenformel (Molmasse)	Analysen gef. (ber.) (%)	
						M	P
IV	Pd	Ph	90.2 (A)	226—230 weiss	C ₃₈ H ₃₂ P ₂ Pd (656.59)	16.32 (16.08)	9.36 (9.42)
V	Pt	Ph	83 (A)	313—316 weiss	C ₃₈ H ₃₂ P ₂ Pt (745.28)	25.4 (26.17)	8.08 (8.31)
VI	Pd	Me	70 (B)	174—176 beige	C ₁₈ H ₂₄ P ₂ Pd (408.53)	25.64 (26.04)	14.95 (15.16)
VII	Pt	Me	73 (B)	172—175 cremefarben	C ₁₈ H ₂₄ P ₂ Pt (497.23)	38.6 (39.23)	12.10 (12.46)
VIII	Pd	t-Bu	86 (B)	177—180 cremefarben	C ₃₀ H ₄₈ P ₂ Pd (576.73)	18.2 (18.44)	10.67 (10.74)
IX	Pt	t-Bu	60 (B)	245—248 weiss	C ₃₀ H ₄₈ P ₂ Pt (665.42)	28.7 (29.31)	8.96 (9.31)

cis-[[*o*-(*Di-t-butylphosphinomethyl*)phenyl]-[*o*-(*dimethylphosphinomethyl*)phenyl]]-palladium(II) (XI)

1.53 g [*o*-C₆H₄CH₂P(*t*-Bu)₂PdCl]₂ werden in 60 ml Ether bei -20°C mit der äquimolaren Menge II versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch weitere 2 Stunden. Die entstandenen farblosen Kristalle werden abfiltriert und in der angegebenen Reihenfolge mit Ether, MeOH, H₂O, MeOH und Ether gewaschen; sodann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.1 g (61.1%); F.P. 204—207°C (Gef.: Pd, 21.00; P, 12.79. C₂₄H₃₀P₂Pd ber.: Pd, 21.59; P, 12.57%).

Umsetzung der cyclometallierten Komplexe IV—VIII mit etherischer HCl; allgemeine Arbeitsvorschrift

Etwa 1 g des entsprechenden cyclometallierten Komplexes wird in 40 ml CHCl₃ vorgelegt, auf 0°C gekühlt und mit der doppelmolaren Menge etherischer HCl versetzt. Unter leicht exothermer Reaktion entstehen sofort gelbe bis orange-farbene Lösungen. Man rührt noch $\frac{1}{2}$ Stunde bei Raumtemperatur, engt etwa auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens ein und fällt mit Ether. Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Pentan. Analytische Daten s. Tabelle 5.

Bis[*o*-(*diphenylphosphinomethyl*)phenyl]-platin(IV)-dibromid (XVII)

Zu 1.5 g V in 50 ml CH₂Cl₂ lässt man bei 0°C die äquimolare Menge Brom (0.32 g in CH₂Cl₂) tropfen. Das suspendierte V löst sich sofort unter Bildung einer orange-gelben Lösung. Man rührt noch 30 Minuten, engt auf die Hälfte ein und fällt mit Ether. Die kanariengelben Kristalle werden im Vakuum getrocknet, nachdem aus CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert worden ist. Eine Verunreinigung ist trotz mehrmaligen Umkristallisierens nicht vollständig zu entfernen. Ausbeute: 1.43 g (78.5%); F.P. 158—160°C (Gef.: P, 6.21; Br, 18.1. C₃₈H₃₂Br₂P₂Pr ber.: P, 6.84; Br, 17.65%).

Bis[[*o*-(*Brommercurio*)-benzyl]-*dimethylphosphin*]-platin(II)-dibromid (XVIII)

0.5 g VII werden bei Raumtemperatur in 30 ml CH₂Cl₂ vorgelegt und unter

TABELLE 5

ANALYTISCHE DATEN DER BIS-PHOSPHIN-KOMPLEXE XII–XVI [(BzPR₂)₂MC₂]

Nr.	M R	Ausbeute (%)	Schmelzpunkt (°C) Farbe	Summenformel (Molmasse)	Analysen gef. (ber.) (%)		Lit.
					Cl	P	
XII	Pt	74.1	220–223	C ₃₈ H ₃₄ Cl ₂ P ₂ Pt (818.20)	8.12	7.74	[15]
	Ph		weiss		(8.68)	(7.79)	
XIII	Pt	79	195–198	C ₁₈ H ₂₆ Cl ₂ P ₂ Pt (570.14)	12.72	10.89	
	Me	79	weiss		(12.43)	(10.86)	
XIV	Pd	100	182–193	C ₃₈ H ₃₄ Cl ₂ P ₂ Pd (729.52)	10.17	8.20	[15]
	Ph		gelb		(9.71)	(8.49)	
XV	Pd	63	184–187	C ₁₈ H ₂₆ Cl ₂ P ₂ Pd (481.45)	14.60	12.82	[8]
	Me		grünlich-gelb		(14.72)	(12.86)	
XVI	Pd	62	205–210	C ₃₀ H ₅₀ Cl ₂ P ₂ Pd (649.65)	10.24	9.38	[7a]
	t-Bu		tiefgelb		(10.91)	(9.53)	

Rühren 0.72 g HgBr₂ in THF tropfenweise zugegeben. Unter leicht exothermer Reaktion entsteht eine intensiv gelbe Lösung, aus der sich etwas Quecksilber am Boden abgeschieden hat. Man filtriert, engt die gelbe Lösung ein und fällt XVIII mit MeOH als gelbes Pulver, welches anschliessend im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0.3 g (25%); F.P. 130–135°C (Gef.: P, 4.53; Br, 25.80. C₁₈H₂₆Br₄Hg₂P₂Pt ber.: P, 5.08; Br, 26.24%). Das durch die Quecksilberabscheidung bedingte Folgeprodukt wurde nicht näher untersucht.

Bis {[*o*-(Brommercurio)-benzyl]-diphenylphosphin}-palladium(II)-dibromid XIX

0.77 g IV in CH₂Cl₂ werden bei 0°C mit 0.84 g HgBr₂ in THF umgesetzt. Der nach 2 Stunden entstandene grüngelbe Niederschlag wird abfiltriert, gut mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1.1 g (68.3%); F.P. 195–200°C (Gef.: Pd, 8.00; Br, 23.51; P, 4.49. C₃₈H₃₂Br₄Hg₂P₂Pd ber.: Pd, 7.72; Br, 23.20; P, 4.49%).

Bis {*o*-[(dimethylphosphino)-(trimethylsilyl)-methyl]phenyl}-palladium(II) (XX)

1.0 g VII wird in 40 ml Ether bei Raumtemperatur mit der zweimolaren Menge n-BuLi versetzt, wobei sich die Suspension nach einigen Minuten unter Bildung einer tiefroten Lösung umgesetzt hat. Man rührt noch 30 Minuten und fügt dann 0.5 g Trimethylchlorsilan zu. Es wird eine weitere Stunde gerührt, die hellgelbe Mischung mit H₂O hydrolysiert, die etherische Phase über Na₂SO₄ abfiltriert und eingengt, wobei farblose Kristalle resultieren. Ausbeute: 0.72 g (55.8%); F.P. 219–221°C (Gef.: P, 9.40. C₂₄H₄₀P₂PtSi₂ ber.: P, 9.65%).

Dank

Herrn Dr. H. Meyer danken wir für die Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren.

Literatur

- 1 G.W. Parshall, Acc. Chem. Res., 3 (1970) 139; 8 (1975) 113.
- 2 J. Dehand und M. Pfeffer, Coord. Chem. Rev., 18 (1976) 327.
- 3 H.-P. Abicht und K. Issleib, Z. Chem., 17 (1977) 1.

- 4 M.I. Bruce, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 75.
- 5 H.-P. Abicht und K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 447 (1978) 53.
- 6 H.-P. Abicht und K. Issleib, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 209.
- 7 (a) B.L. Shaw und M.M. Truelock, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 517. (b) S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) 351.
- 8 R.L. Bennett, M.I. Bruce und F.G.A. Stone, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 325.
- 9 J.D. Ruddick und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1960) 2964, 2801.
- 10 T.G. Appleton und M.A. Bennett, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 738.
- 11 A.J. Cheney und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 754.
- 12 C.J. Moulton und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 365.
- 13 N.J. De Stefano, D.K. Johnson und L.M. Venanzi, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 133.
- 14 J.G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.*, 9 (1972/73) 1.
- 15 A.W. Verstuyft, D.A. Redfield, L.W. Cary und J.H. Nelson, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2776.
- 16 D.J. Cole-Hamilton und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 797.
- 17 R. Romeo, D. Minniti, S. Lanza, P. Uguagliati und U. Belluco, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2813.
- 18 A. de Renzi, B. di Blasio, A. Panunzi, C. Pedone und A. Vitagliano, *Gazz. Chim. Ital.*, 106 (1976) 709.
- 19 M.D. Johnson, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 57.
- 20 R.J. Puddephat und P.J. Thompson, *J. Organometal. Chem.*, 166 (1979) 251.
- 21 M.J. Nolte, E. Singleton und E. van der Stok, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 973.
- 22 R.J. Foot und B.T. Heaton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 295.
- 23 S.-I. Murahashi, Y. Tamba, M. Yamamura und N. Yoshimura, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 4099.
- 24 H.-P. Abicht und K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 422 (1976) 237.