

## METALLIERUNGSREAKTIONEN AN CYCLOMETALLIERTEN KOMPLEXEN DES TYP $M(\sigma\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$ (M = Pd, Pt)

HANS-PETER ABICHT, PETER LEHNIGER und KURT ISSLEIB\*

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16, 4020 Halle/Saale (D.D.R.)*

(Eingegangen den 15. Oktober 1982)

### Summary

The complexes of type  $M(\sigma\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$  (M = Pd, Pt) are readily deprotonated by *n*-BuLi under various conditions yielding  $\alpha$ -C-bis-dilithiated species. The resulting carbanions are attacked by the electrophiles MeI, Me<sub>3</sub>SiCl and Ph<sub>2</sub>PCl to form the corresponding disubstituted derivatives. The reaction with AuCl·PPh<sub>3</sub> yields heterobimetallic complexes with two different M–C  $\sigma$ -bonds. The compounds obtained are analytically and spectroscopically characterized.

### Zusammenfassung

Die Komplexe des Types  $M(\sigma\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$  (M = Pd, Pt) lassen sich unter verschiedenen Bedingungen mit *n*-BuLi in die  $\alpha$ -C-bis-dilithiierten Spezies überführen. Die resultierenden Carbanionen reagieren mit den Elektrophilen MeI, Me<sub>3</sub>SiCl und Ph<sub>2</sub>PCl zu den entsprechend disubstituierten Derivaten, während mit AuCl·PPh<sub>3</sub> heterodinucleare Komplexe mit zwei verschiedenen M–C- $\sigma$ -Bindungen resultieren.

Die hergestellten Verbindungen werden analytisch und spektroskopisch charakterisiert.

### Einleitung

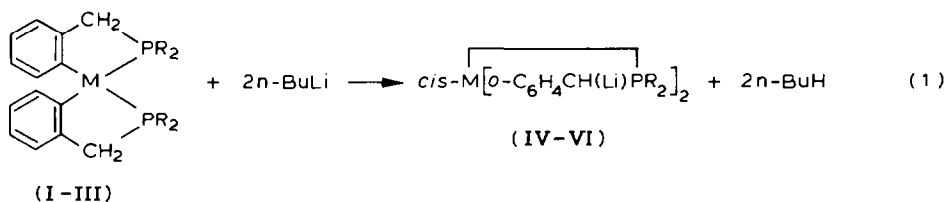
C-metallierte Phosphine haben sich als nützliche Synthesebausteine sowohl im Rahmen der Organophosphor-Chemie als auch für die Komplexchemie erwiesen [1].

Daneben gewinnt zusehend die Metallierung komplexer Phosphine an Bedeutung, da einmal eine vielfältige sterische und elektronische Modifizierung dieser Komplexe durch Umsetzung mit verschiedensten Elektrophilen auf diese Weise leicht realisierbar ist. Andererseits reagieren  $\alpha$ -metallierte, nichtkomplexierte Phosphine mit bestimmten Elektrophilen sowohl am C- als auch am P-Atom [2–4], während nach Komplexbildung einheitlich nur das C-substituierte Produkt möglich ist. Die meisten

der wenigen bisher publizierten Untersuchungen zu diesem Gebiet wurden an Komplexen des Methylen-bis(diphenylphosphins) durchgeführt [5,6], wobei auch Dimetallierungen erfolgreich verliefen [7]. Berichtet wurde weiterhin über die leichte Metallierbarkeit von komplexiertem Ethylen-bis(diphenylphosphin) mittels KOH oder  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  [8]. Im Falle des (Bis-(2,6-dimethoxyphenyl)-bis-(phosphin)-nickel(II)) findet mit  $n\text{-BuLi}$  keine *o*-Metallierung des Organoliganden statt, sondern eine Lithiierung der Methylgruppe des Phosphins [9]. Daneben gibt es auch Beispiele dafür, dass die Einwirkung metallorganischer Basen auf Phosphinkomplexe zu P-C-Bindungsspaltungen führen, wobei ein Aryl- bzw. Alkyl-Transfer vom tertiären Phosphin zum Übergangsmetall diskutiert wird [10]. Über erste Untersuchungen zum Verhalten cyclometallierten Komplexe mit P-Donor-funktionen gegenüber  $n\text{-BuLi}$  berichteten wir 1980 [11]. Während hierbei stabile C-lithiierte Spezies resultieren, reagieren analoge Palladiumkomplexe mit Stickstoff als Donoratom im Sinne einer selektiven *o*-Alkylierung oder *o*-Arylierung des Liganden [12], was diese Reaktion für die organische Synthese interessant macht.

## Ergebnisse

Setzt man I–III in Benzen, Ether oder THF bzw. in Gemischen der genannten Lösungsmittel mit  $n\text{-BuLi}$  um, erfolgt eine rasche und weitgehende Metallierung der Methylengruppe, wobei die resultierenden  $\alpha$ -lithiierten Komplexe IV–VI als tiefrote Lösungen entstehen, die *in situ* weiterverarbeitet werden (Gl. 1).



Komplex	M	R	Komplex
I	Pt	Ph	IV
II	Pt	Me	V
III	Pd	Ph	VI

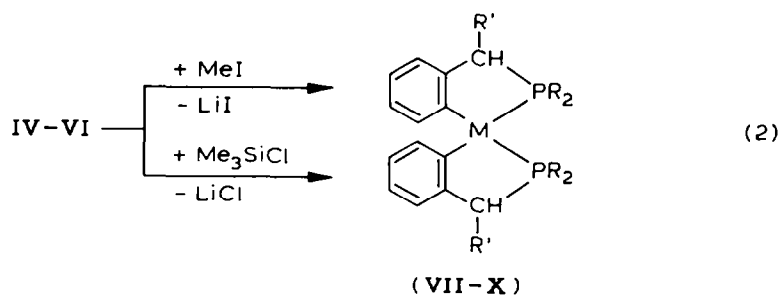
IV lässt sich durch Einengen der Reaktionsmischung auch als orangefarbenes, hochreaktives Pulver isolieren.

Während der Chelateffekt die Pt(Pd)-C-Bindung stabilisiert, ist die Methylengruppe durch die Komplexbildung gegenüber dem freien Phosphin für eine Metallierung stark aktiviert. Die Positivierung des Phosphors, die bis zum Phosphoniumcharakter führen kann [13], erhöht die kinetische Acidität wesentlich und beeinflusst darüber hinaus die Stabilität (relative thermodynamische Acidität) des gebildeten "Carbanions".

Die Metallierungsgeschwindigkeit ist in Benzen erwartungsgemäss geringer als in Ether oder gar THF. Für die Lithiierung der cyclometallierten Komplexe obigen Typs hat sich ein Benzen/Ether-Gemisch und der zweimolare Zusatz von TMEDA als am günstigsten erwiesen. Unter diesen Bedingungen ist die Metallierung nach

wenigen Minuten nahezu quantitativ. Setzt man pro Mol Komplex nur ein Äquivalent *n*-BuLi ein, kann kein Monometallierungsprodukt nachgewiesen werden. Die Reaktion läuft im Sinne eines 1:2-Umsatzes ab. Alle lithiierten Verbindungen liefern nach Hydrolyse mit Wasser die Ausgangsverbindungen zurück. Sowohl die lithiierten Komplexe IV–VI als auch die daraus abgeleiteten, noch zu besprechenden heterobimetallischen Systeme können als ylidische Spezies betrachtet werden, wobei das Pt oder Pd als "echter" Substituent am Phosphor angesehen wird.

Wie einleitend bemerkt, ist eine Alkylierung in  $\alpha$ -Position in den unkomplexierten Phosphinen nicht ohne weiteres realisierbar, wogegen im Falle der lithiierten, komplexierten Phosphine sowohl mit MeI als auch mit Me<sub>3</sub>SiCl in glatter Reaktion und mit guten Ausbeuten die C-substituierten Derivate VII–X gewonnen werden können (Gl. 2).



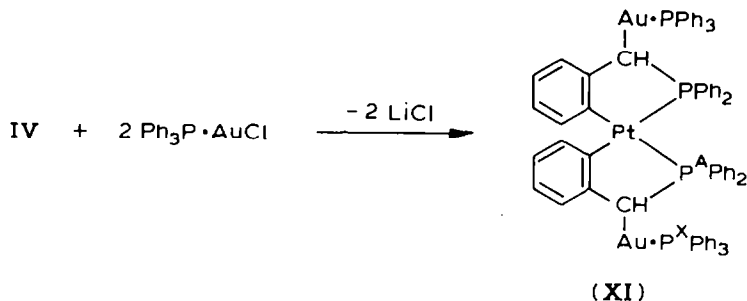
Komplex	M	R	R'
VII	Pt	Ph	Me
VIII	Pd	Ph	Me
IX	Pt	Ph	SiMe <sub>3</sub>
X	Pt	Me	SiMe <sub>3</sub>

Die Chiralität des  $\alpha$ -C-Atoms führt zum Auftreten von racemo- und meso- Form, wobei für VII und VIII im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Tab. 1) ein bemerkenswert grosser Unterschied der chemischen Verschiebungen beobachtet wird. Die Intensitätsverhältnisse zeigen an, dass die Isomeren mit unterschiedlichem Anteil im Endprodukt auftreten. Demgegenüber erscheint für X nur ein <sup>31</sup>P-NMR-Signal. Durch Einführung des Substituenten (SiMe<sub>3</sub>) sind erwartungsgemäss in X die am Phosphor fixierten Methylgruppen magnetisch nicht mehr äquivalent.

Im IR erscheinen für IX und X die Banden der Trimethylsilylgruppen charakteristisch um 850 und 1250 cm<sup>-1</sup>.

Nicht komplex-stabilisierte Alkylgold(I)-verbindungen sind kaum bekannt, während die Zahl der sich davon ableitenden Komplexe mittlerweile Legion ist. Beim Versuch, IV mit AuCl bei tiefen Temperaturen umzusetzen, gingen wir davon aus, dass die Au–C- $\sigma$ -Bindung durch die Grösse des "Liganden" und die am Kohlenstoff fixierten elektronegativen Gruppen hinreichend stabilisiert werden könnte. Obgleich die Elementaranalyse des im Resultat dieses Versuches erhaltenen braunen Feststoffes für die gewünschte Struktur spricht, konnten keine spektroskopischen Beweise erbracht werden. In dem nach Spaltung mit etherischer HCl gewonnenen Gemisch liegen nach <sup>31</sup>P-NMR-Aussagen Phosphinkomplexe von Pt(II)- und Au(I)-chlorid nebeneinander vor.

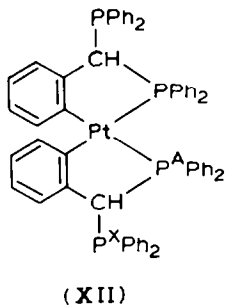
Wird demgegenüber IV mit dem Triphenylphosphingold(I)-chlorid umgesetzt, entsteht in glatter Reaktion gemäss Gl. 3 die heterodimetallische Spezies XI mit zwei verschiedenen M-C-Bindungen im Molekül.



Die Signale des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums sind eindeutig dieser Struktur zuzuordnen. Die Resonanzen der beiden verschiedenen Phosphorkerne  $\text{P}^{\text{A}}$  und  $\text{P}^{\text{X}}$  sind jeweils zu einem doppelten Dublett aufgespalten, was mit der  $\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{X}}$ -Kopplung und dem Vorhandensein von Diastereomeren zu erklären ist:

$\text{P}^{\text{A}}$	49.31 ppm(d)	$\text{P}^{\text{X}}$	40.33 ppm(d)
	49.23 ppm(d)		40.24 ppm(d)
	$^3J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{X}})$ 6.4 Hz		$^3J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{X}})$ 6.4 Hz
	$^1J(\text{PtP}^{\text{A}})$ 1,871.3 Hz		

Auf gleiche Weise wird der diphenylphosphinosubstituierte Komplex VII synthetisiert.



XII bietet interessante Ansätze für weiterführende komplexchemische Untersuchungen. Der Ligand kann als substituiertes,  $\eta^1$ -gebundenes Bis-(diphenylphosphino)-methan angesehen werden. Ebenso wurden bisher keine Untersuchungen zum möglichen fluktuierenden Verhalten von koordiniertem und unkoordiniertem Phosphor durchgeführt.

Das in Fig. 1 gezeigte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weist zwei als Dublett erscheinende Signalgruppen aus. Das bei  $-5.28$  ppm erscheinende Dublett ist dem nichtkoordinierten Phosphor( $\text{P}^{\text{X}}$ ) zuzuordnen. Zusätzlich erscheinen die Pt-Satelliten der  $^3J(\text{PtP}^{\text{X}})$ .

$^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von XII (in  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta(\text{P}^{\text{X}})$   $-5.38$  ppm (d);  $^3J(\text{PtP}^{\text{X}})$  46.58

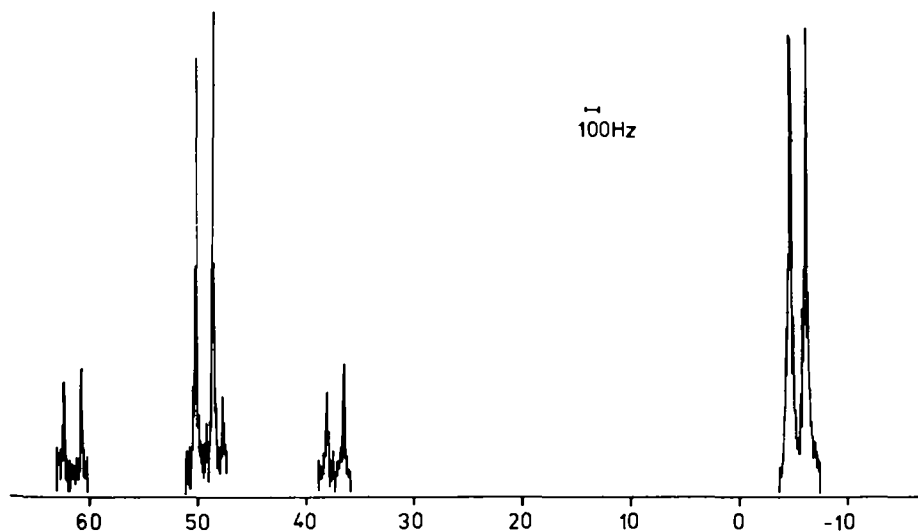
TABELLE I

 $^{31}\text{P}$ - UND  $^1\text{H}$ -NMR-DATEN VON VII-X

Komplex	$^{31}\text{P}$	$^1\text{H}$			
	$\delta(\text{P})$ [ $^1J(\text{PtP})$ ]	$\delta(\text{PCH})$ [ $^2J(\text{PH})$ ]	$\delta(\text{PMe})$ $^2J(\text{PH})$	$\delta(\text{CMe})$ [ $^3J(\text{PH})$ ]	$\delta(\text{SiMe})$
VII	53.87(s) [1,895.3] 56.5(s) [1,895.2]	4.12(m)		1.26(dd) [13.4] $^3J(\text{HH})$ 6.2	
VIII	52.79(s) 54.01(s)	4.11(m)		1.29(dd) [13.6] $^3J(\text{HH})$ 7.6	
IX		3.49(d) <sup>a</sup> [14.4] $^3J(\text{PtH})$ 43.6			-0.38(p) <sup>a</sup>
X	19.86(s) [1,839]	2.57(d) <sup>a</sup> [14.0] $^3J(\text{PtH})$ 40.0	1.26(d) <sup>a</sup> [8.0] $^3J(\text{PtH})$ 22.2 1.65(d) [7.6] $^3J(\text{PtH})$ 19.6		0.14(s) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Auf Benzen (7.28 ppm) gelockt.Hz;  $\delta(\text{P}^\wedge)$  49.37 ppm (d);  $^1J(\text{PtP}^\wedge)$  1,961.1 Hz;  $^2J(\text{P}^\wedge\text{P}^\times)$  127.4 Hz.

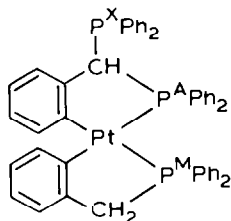
Eine nochmalige Aufspaltung der einzelnen Linien infolge Vorhandenseins von Diastereomeren ist angedeutet.

Die  $^1J(\text{PtP})$  zeigt, dass die *cis*-Anordnung des Grundgerüsts erhalten bleibt. Kürzlich wurde über einen organometallischen Pt-Komplex mit  $\eta^1$ -gebundenemFig. 1.  $^{31}\text{P}(\text{H})$ -NMR-Spektrum von XII.

Bis-(diphenylphosphino)-methan berichtet, wo eine *trans*-Anordnung der Phosphinliganden spektroskopisch nachgewiesen wurde [14].

Wird der Ausgangskomplex I ohne Zusatz von TMEDA mit 2 Äquivalenten *n*-BuLi metalliert und anschliessend mit der zweimolaren Menge  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  versetzt, wird an Hand des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums neben den Signalen der Startverbindung lediglich monsubstituiertes Produkt XIII nachgewiesen.

$^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von XIII;  $\delta(\text{P}^{\text{X}}) -4.7$  ppm (d);  $^3J(\text{PtP}^{\text{X}}) 43.2$  Hz;  $\delta(\text{P}^{\text{A}}) 50.28$  ppm (dd);  $^2J(\text{P}^{\text{X}}\text{P}^{\text{A}}) 117.6$  Hz;  $^2J(\text{P}^{\text{A}}\text{P}^{\text{M}}) 10$  Hz;  $^1J(\text{PtP}^{\text{A}}) 1,913.17$  Hz;  $\delta(\text{P}^{\text{M}}) 44.21$  ppm (d);  $^1J(\text{PtP}^{\text{M}}) 1,890.9$  Hz.



(XIII)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Zuge der Umsetzung von *n*-BuLi mit cyclometallierten Komplexen des Typs  $\overline{\text{M}}[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PR}_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) stabile,  $\alpha$ -lithierte Verbindungen leicht zugänglich werden. Dabei bleibt die *cis*-Geometrie des Komplexes erhalten. Diese als ylidische Spezies aufzufassenden "Carbanionen" gestatten in einfacher Weise durch Umsetzung mit Übergangsmetallhalogeniden die Präparation heterodimetallischer Komplexe bzw. mit Chlorphosphinen Substanzen mit freien Haft-atomen, die für weiterführende komplexchemische Studien als sehr interessant erscheinen. Die Reaktion mit anderen Elektrophilen erlaubt eine weitgehende sterische und elektronische Modifizierung derartiger cyclometallierter Komplexe.

### Experimentelles

Sämtliche Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitssensitiven Verbindungen werden unter Argon und mit ketyltrockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-

TABELLE 2

EINZELDATEN DER KOMPLEXE VII-X

Komplex	Ausbeute (%)	Schmelzpunkt (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analysen: Gef.(ber.) P (%)
VII	77	313–316(Z.)	$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Pt}$ (773.33)	7.6 (8.0)
VIII	72	221–223	$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Pd}$ (684.59)	8.92 (9.04)
IX	65	283–285	$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{PtSi}_2$ (889.57)	6.68 (6.96)
X	56	219–221	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{PtSi}_2$ (641.52)	9.40 (9.65)

Spektren wurden mit dem Spektrometer HA 100-D15, die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren mit dem Bruker WP-200 aufgenommen. Wenn im Text nicht anders ausgewiesen, wurde  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel für die Spektroskopie verwendet. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben und beziehen sich auf HMDS ( $^1\text{H}$ ) bzw. 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ).

Ein positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldshift. Die Angabe der Kopplungskonstanten erfolgte in Hz.

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert; die Ausbeuten nicht optimiert. Die Herstellung der Startkomplexe I–III ist beschrieben [11].

#### *Metallierung von I–III zu IV–VI*

1.0 g Ausgangskomplex wird in einem Gemisch aus 50 ml Ether und 25 ml Benzen suspendiert. Nach Zugabe der zweimolaren Menge TMEDA wird unter Rühren die entsprechende Menge n-BuLi zugespritzt. Es hat sich nach wenigen Minuten eine tiefrote, klare Lösung gebildet, die in situ weiterverarbeitet wird. Arbeitet man ohne TMEDA, verlängert sich die Reaktionszeit auf ca. 2 h.

*Isolierung von IV* 1.0 g I wird – wie vorstehend beschrieben – ohne Zusatz von TMEDA metalliert und die klare Lösung bis zur Trocken eingengt. Das zurückgebliebene, extrem luftempfindliche, rotbraune Pulver wird mit wenig n-Hexan aufgenommen, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.8 g (78%); (Gef.: P, 7.91; Li, 1.79.  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Li}_2\text{P}_2\text{Pt}$  ber.: P, 8.16; Li, 1.83%).

#### *Herstellung von Bis-(o-[(diphenylphosphino)(methyl)-methyl]-phenyl)-metall(II) (VII, VIII)*

Der Ausgangskomplex I bzw. III (1.0 g) wird unter Zusatz von TMEDA metalliert, die tiefrote Lösung auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Rühren mit der zweimolaren Menge Methyljodid versetzt. Man lässt auf RT erwärmen, wobei sich die Mischung zunehmend entfärbt. Nachdem noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt wurde, filtriert man vom ausgefallenen, mit TMEDA komplexierten LiI ab, engt das Filtrat ein und nimmt den Rückstand mit wenig MeOH auf. Die dabei resultierenden grau-weißen Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt und im Vakuum getrocknet (Einzeldaten siehe Tab. 2).

#### *Bis-(o-[(diorganophosphino)trimethylsilyl]-methyl)-phenyl-platin(II) (IX, X)*

1.0 g I bzw. II werden ohne Zusatz von TMEDA metalliert und anschliessend mit der zweimolaren Menge  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  versetzt. Man rührt eine weitere Stunde bei RT, schüttelt die hellgelbe Mischung mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus und filtriert die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ab. Nach Einengen können nach entsprechender Isolierung farblose Kristalle gewonnen werden (Einzeldaten Tab. 2).

#### *Bis-(o-[(diphenylphosphino) ( $\sigma$ -gold-triphenylphosphin)-methyl]-phenyl)-platin(II) (XI)*

0.75 g I werden unter "Diamin"-Zusatz metalliert und nach Kühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  mit der zweimolaren Menge  $\text{AuCl} \cdot \text{PPh}_3$  versetzt. Man lässt auf RT erwärmen und rührt weitere 4 h bei dieser Temperatur. Der entstandene braune Feststoff wird abfiltriert, mit Benzen gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.5 g (92%); F.P.:  $200^\circ\text{C}(\text{Z.})$ ; (Gef.: P, 6.98.  $\text{C}_{74}\text{H}_{58}\text{Au}_2\text{P}_4\text{Pt}$  ber.: P, 7.42%).

*Bis- $\{o\}$ -[(diphenylphosphan)(diphenylphosphino)-methyl]-phenyl-platin(II) (XII)*

1.0 g I wird – wie vorstehend beschrieben – metalliert und bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit 0.42 g  $\text{Ph}_2\text{PCI}$  versetzt. Man rührt anschliessend 4 h bei RT, filtriert vom ausgefallenen Halogenid ab und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit etwas Ether aufgekocht, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.1 g (74%); F.P.:  $233\text{--}236^{\circ}\text{C}$  (Gef.: P. 10.71.  $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{P}_4\text{Pt}$  ber.: P, 11.12%)

**Literatur**

- 1 Übersicht: H.-P. Abicht und K. Issleib, *Z. Chem.*, 21 (1981) 341.
- 2 K. Issleib und H.-P. Abicht, *J. Prakt. Chem.*, 312 (1970) 456.
- 3 H.-H. Karsch, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1178.
- 4 R. Appel, M. Wanderer und F. Knoll, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1093.
- 5 G.M. Dawkins, M. Green, J.C. Jeffery und F.G.A Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 1120.
- 6 J. Browning, G.W. Bushnell und K.R. Nixon, *J. Organometal. Chem.*, 198 (1980) C11.
- 7 S. Al-Jibori und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 286.
- 8 R.D. Adams, A. Davison und J.P. Selegue, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7232.
- 9 M. Wada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 680.
- 10 K. Kikukawa, T. Yamane, Y. Ohbe, M. Takagi und T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 52 (1979) 1187.
- 11 H.-P. Abicht und K. Issleib, *J. Organometal. Chem.*, 185 (1980) 265.
- 12 S.-I. Murahashi, Y. Tamba, M. Yamamura und N. Yoshimura, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 4099.
- 13 H.H. Karsch und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 186.
- 14 P.G. Pringle und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 581; D.M. McEwan, P.G. Pringle und B.L. Shaw, *ibid.*, (1982) 859; W.S. McDonald, P.G. Pringle und B.L. Shaw, *ibid.*, (1982) 861.