

SYNTHESE UND REAKTIONSVERHALTEN ASYMMETRISCHER METALLACYCLEN DES PALLADIUMS UND PLATINS

HANS-PETER ABICHT und KURT ISSLEIB*

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

(Eingegangen den 10. Dezember 1984)

Summary

The preparation, properties and the complexation behaviour of *o*-lithiobenzyl-diorganoarsines are described. Halogen-bridged binuclear complexes of the type $[\mu\text{-ClM}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ER}_2)]_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{E} = \text{N}, \text{P}$) react with $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ER}_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$), to form asymmetric metallacycles with two different donor atoms in the molecule. Some physical and chemical properties of these interesting complexes are discussed.

Zusammenfassung

Darstellung, Eigenschaften und komplexchemisches Verhalten von *o*-Lithiobenzyl-diorganoarsinen werden beschrieben. Aus halogenverbrückten Zweikernkomplexen des Typs $[\mu\text{-ClM}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ER}_2)]_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{E} = \text{N}, \text{P}$) und $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ER}_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$) entstehen asymmetrische Metallacyklen mit zwei verschiedenen Donoratomen im Molekül. Einige physikalische und chemische Eigenschaften dieser interessanten Komplexe werden diskutiert.

Die Chemie von Metallacyklen der verschiedensten Typen hat sich im Rahmen der Organometallchemie zu einem eigenständigen Gebiet entwickelt. Neben Metallacycloalkanen wurden bisher vorwiegend Verbindungen des in Fig. 1 gezeigten Typs mit einer Metall-Kohlenstoff-Bindung und einem Donoratom im Ring untersucht [1].

Auf Grund ihrer differenzierten Reaktivität treten gegenwärtig asymmetrische Metallacyklen mit ungleich substituierten Donoratomen bzw. zwei verschiedenen Donatoren in den Vordergrund des Interesses [2].

Geeignete Startverbindungen für derartige Komplexe stellen monometallierte, halogenverbrückte Zweikernkomplexe dar. Nachdem ein allgemein anwendbarer

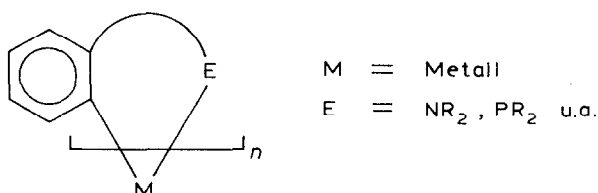


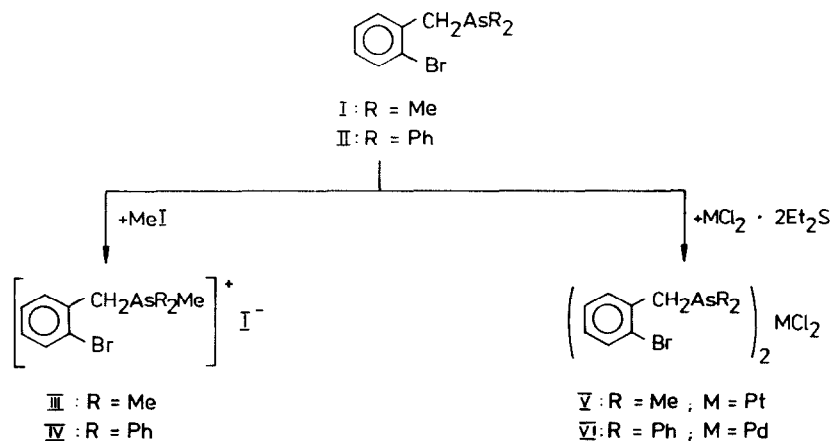
Fig. 1. Schematische Darstellung cyclometallierter Komplexverbindungen.

Syntheseweg für monometallierte, halogenverbrückte Palladiumkomplexe mit Phosphor als Donoratom gefunden wurde [3] und die entsprechenden *N*-Analoge lange bekannt sind [4], werden durch Reaktionen mit *o*-Lithiobenzyl-diorganoelementverbindungen asymmetrische Metallacyclen leicht zugänglich. Die *o*-Lithiobenzyl-diorgano-amine [5] und -phosphine [6] sind gut untersucht und problemlos zu präparieren. Entsprechende Arsenverbindungen hingegen sind u.W. erst einmal in der Literatur erwähnt [7], so dass es galt, diese Problematik nochmals aufzugreifen.

Wie beschrieben [7], lassen sich die *o*-Brombenzyl-diorganoarsine I und II über die Reaktionssequenz *o*-Bromtoluol, *o*-Brombenzylbromid, *o*-Brombenzyl-magnesiumbromid gewinnen. In ihren Eigenschaften ähneln sie sehr stark den analogen Phosphorverbindungen. Während I eine wasserklare, leicht ölige und gut destillierbare Flüssigkeit darstellt, die in ihrem Geruch stark an *o*-Bromtoluol erinnert, kann II in Form farbloser Kristalle isoliert werden.

Mit MeI entstehen die Arsoniumsalze III, IV. $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{S}$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$) liefert die Bis-arsin-komplexe V sowie VI als *cis/trans*-Isomerengemische (Schema 1).

SCHEMA 1



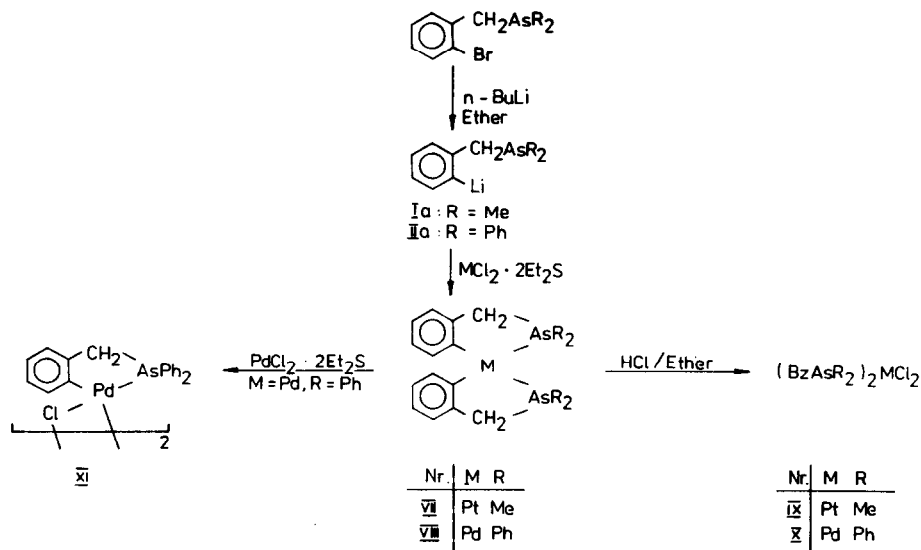
Die in Tab. 1 zusammengefassten NMR-Daten stützen die angenommenen Strukturen. Die *cis/trans*-Zuordnung der Komplexe ist über die ^{195}Pt - ^1H -Kopplung möglich, die für die *trans*-Anordnung allgemein grösser ist als für die *cis*-Konfiguration.

Auch die Reaktion von I und II mit *n*-BuLi läuft konform mit der entsprechenden Phosphine und findet eine Fortsetzung in den komplexchemischen Eigenschaften der *o*-Lithiospezies. Während Ia in Ether mit zitronengelber Farbe in Lösung bleibt,

kann IIa wiederum als farbloses, kristallines Monoetherat isoliert werden. IIa ist jedoch weniger stabil als die entsprechende Phosphorverbindung.

Mit $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{S}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) entstehen bei RT in Ether erwartungsgemäss die cyclometallierten Komplexe VII und VIII, die überwiegend in der *cis*-Form vorliegen und gegenüber Elektrophilen die normale Reaktivität zeigen (Schema 2).

SCHEMA 2



VII und VIII stellen cremefarbene Feststoffe dar, die in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 gut (VII) bis mässig (VIII) löslich sind. Die NMR-spektroskopischen Befunde (Tab. 2) sprechen für eine *cis*-Struktur der Metallacyclen, was besonders durch die Pt–H-Kopplung belegt wird. Bedingt durch eine bessere Löslichkeit in Pyridin- d_5 /DMSO- d_6 erscheint hier für VIII ein zweites Singulett bei 3.98 ppm, welches dem *trans*-Chelat zuzuordnen und mit < 10% vertreten ist. Einen direkten Beweis für die

TABELLE 1

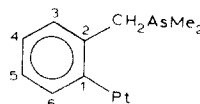
^1H -NMR-DATEN VON I–VI (δ (ppm); J (Hz))

Nr.	$\delta(\text{Me})$ [$^3J(\text{PtH})$]	$\delta(\text{CH}_2)$
I	0.82 (s)	2.84 (s)
II		3.42 (s)
III	2.15 (s)	4.34 (s)
IV	2.68 (s)	4.89 (s)
V	1.31 (s)	3.61 (s) ^a
	[15.6]	
	1.36 (s)	3.63 (s) ^a
	[21.7]	
VI		4.19 (s)
		4.31 (s)

^a $^3J(\text{PtH})$ nicht genügend aufgelöst.

Metall–Kohlenstoff-Bindung gibt das ^{13}C -NMR-Spektrum, für VII näher diskutiert. Allgemein findet man in unmetallierten, monosubstituierten Benzolderivaten vier ^{13}C -Resonanzen, während in *o*-metallierten Systemen, in denen keine Symmetrie vorhanden ist, alle sechs Kohlenstoffresonanzen des Benzol-Ringes beobachtet

werden. Die Zuordnung der Resonanzen gemäss



wird durch die

Tatsache erleichtert, dass das ^{13}C -NMR-Spektrum von VII seinem Phosphor-Analogen sehr ähnlich ist, was auch von anderen Komplextypen bekannt ist [8]. Im Falle der Phosphorverbindungen ist eine Zuordnung unter Beachtung der PtC- und PC-Kopplungen problemlos möglich [9]. Konform dazu resultiert für VII folgende Zuordnung (δ in ppm): $\delta(\text{CH}_3)$ 10.60 (s)/ $J(\text{PtC})$ 25.83 Hz; $\delta(\text{CH}_2)$ 43.05 (s)/ $J(\text{PtC})$ 81.48 Hz; $\delta(\text{C}(1))$ $\delta(\text{C}(1))$ 162.2 (s); $\delta(\text{C}(2))$ 147.4 (s); $\delta(\text{C}(3))$ 123.46 (s). Pt-Satelliten teilweise verdeckt; $\delta(\text{C}(4))$ 123.98 (s); $\delta(\text{C}(5))$ 142.1 (s)/ $J(\text{PtC})$ 52.62 Hz; $\delta(\text{C}(6))$ 125.13 (s)/ $J(\text{PtC})$ 67.05 Hz.

Charakteristisch auch hier die signifikante Tieffeldverschiebung des metallierten Kohlenstoffs C(1). Auf Grund des sehr schwachen Signals konnte die $^1J(\text{PtC})$ nicht zweifelsfrei ermittelt werden (für die entsprechende Phosphor-Verbindung beträgt sie 859.4 Hz [9]).

Mit etherischer HCl werden jeweils die Metall–Kohlenstoff-Bindungen gespalten, wobei die Bisarsin-Komplexe IX und X als *cis*/*trans*-Isomerengemische entstehen und mit Hilfe der $^3J(\text{PtH})$ im Falle des Platinkomplexes wiederum eine Zuordnung möglich ist. Mit $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{S}$ resultiert aus VIII erwartungsgemäss die chloroverbrückte Zweikernspezies XI, die für weitergehende Synthesen eingesetzt werden kann.

Nach derselben präparativen Methode, wie bereits für asymmetrische *P,P*-Palladacyclen beschrieben [2a], lassen sich aus den Zweikernkomplexen und *o*- $\text{LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ER}_2$ mit E = N, P, As die P,N-, P,As- und As,N-Metallacyclen auf elegante Weise synthetisieren (Schema 3). Aus chemischer Sicht und für katalytische Untersuchungen scheinen besonders die Komplexe interessant, bei denen die Kombination eines weichen (P,As) und eines harten (N) Donors vorliegt. Solche Verbindungen sollen als Hybrid-Metallacyclen bezeichnet werden [2c].

Die Metallacyclen XII–XVI stellen farblose bis cremefarbene, kristalline Feststoffe dar, die in CHCl_3 bzw. CH_2Cl_2 sowie Benzol mässig bis gut löslich sind. Sie sind thermisch recht stabil, wobei in Nähe des Schmelzpunktes Zersetzung unter

TABELLE 2

^1H -NMR-DATEN VON VII–XI (δ (ppm); [$^3J(\text{PtH})$] (Hz))

Nr.	VII	VIII	IX	X	XI
$\delta(\text{Me})$	1.53(s) [12.0]		1.19(s); 1.20(s) [16.8], [22.9]		
$\delta(\text{CH}_2)$	3.44(s) [10.2]	3.88(s) ^a	3.27(s); 3.30(s) [11.7], [21.6]	3.87(s); 3.97(s)	3.90(s)

^a 4.29 in Pyridin- d_5 /DMSO- d_6 .

SCHEMA 3

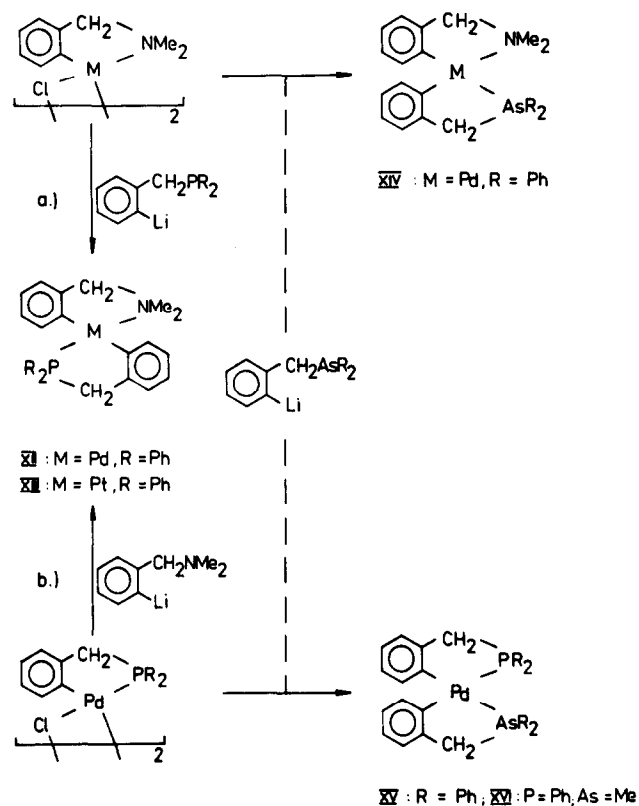


TABELLE 3

³¹P- UND ¹H-NMR-DATEN VON XII-XVI

Nr.	³¹ P	¹ H				
	δ(P) [J(PtP)]	δ(PCH ₂) [² J(PH)]	δ(AsCH ₂)	δ(NCH ₂) [⁴ J(PH)]	δ(AsMe) [⁴ J(PH)]	δ(NMe) [⁴ J(PH)]
XII ^a	38.36(s)	3.82(d)		3.90(s)		2.31(s)
	55.29(s)	[8.3] 3.88(d) [11.9]		4.05(d) [~1.5]		2.88(d) [2.0]
XIII	32.97(s)	3.81(d)		4.16(d)		3.13(d)
	[4.230, 8]	[11.4]		[2.35]		[2.55]
	48.36(s)	³ J(PtH) 47.8 _b		³ J(PtH) 27.2 _b		³ J(PtH) 25.15
	[1.959, 7]					2.57(s) ³ J(PtH) ~18 Hz
XIV			3.74(s)	3.90(s)		2.56(s)
XV ^a	41.86(s)	3.97(d) [11.8]	3.67(s)			
XVI	40.95(s)	3.93(d) [9.6]	3.50(s)		1.54(d) [~2]	
	43.50(s)	_b	3.44(s)		1.15(s)	

^a In CDCl₃/DMSO-*d*₆. ^d Anderes Isomere überdeckt.

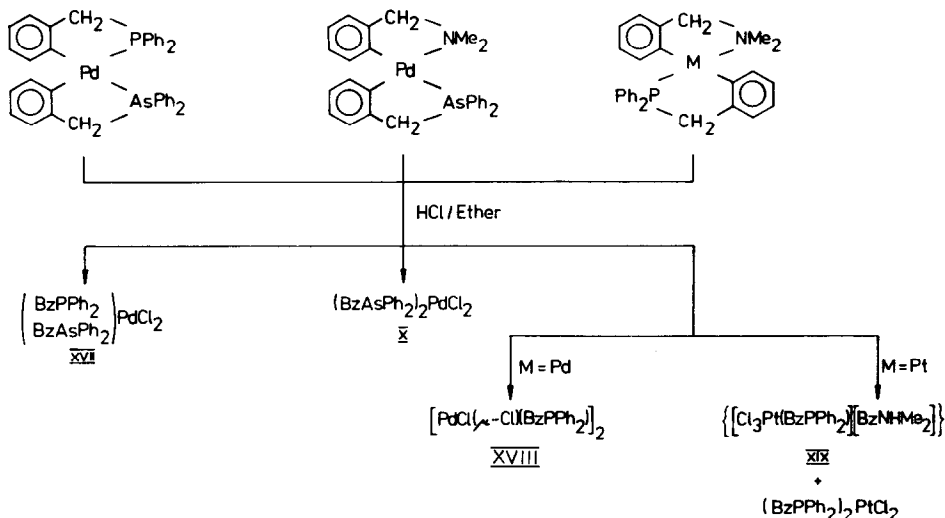
Schwarzfärbung eintritt. An der Luft und mit H_2O erleiden sie keine Veränderungen.

Bedingt durch den grossen *trans*-Einfluss des carbanionischen Liganden ist auch im Falle dieser Metallacyklen die *cis*-Konfiguration bevorzugt, wenngleich im Falle der Donorkombination P/N die *trans*-Verbindung bis zu einem Anteil von 30% ($\text{M} = \text{Pd}$) vertreten ist und für $\text{M} = \text{Pt}$ sogar das Hauptprodukt darstellt. Dabei ist der Reaktionsweg wesentlich: nach Weg a) (Schema 3) verläuft die Umsetzung unter bevorzugter Bildung der *trans*-konfigurierten Spezies, während nach Weg b) nahezu ausschliesslich das *cis*-Produkt NMR-spektroskopisch (Tab. 3) nachweisbar ist. Die höhere Bildungstendenz der *trans*-Cyclen lässt sich damit erklären, dass der Phosphinligand in *trans*-Stellung zum starken σ -Donor Stickstoff Elektronendichte aufnehmen kann und das *trans*-System somit stabilisiert. Durch die ausserordentlich starke σ -Donation nimmt der Stickstoff im Komplex nahezu "Onium-Charakter" an, was sich in der ausgeprägten Tieffeldverschiebung der NCH_2 -Protonen (Tab. 3) dokumentiert. Der wesentlich geringere *trans*-Einfluss des Stickstoffs gegenüber Phosphin-Liganden oder gar dem Carbanion manifestiert sich in der grossen ^{195}Pt - ^{31}P -Kopplungskonstante in *trans*-XIII. Für XVI wird ein 40%iger Anteil an *trans*-Verbindung nachgewiesen. Eine Zuordnung der Signale ist hier über die long-range-PH-Kopplung möglich [10].

Die Struktur der besprochenen Metallacyklen wird auch IR-spektroskopisch gestützt. Die Phenyl-Adsorption um 700 cm^{-1} wird in *o*-disubstituierten Benzolderivaten inaktiv, wobei durch die Verschiedenheit der beiden Substituenten eine neue Bande zwischen 715 und 730 cm^{-1} erscheint. Zusätzlich wird eine Bande zwischen 1564 und 1572 cm^{-1} aktiv bzw. wesentlich intensiver. Von besonderem Interesse sind die chemischen Eigenschaften der asymmetrischen Metallacyklen. Eingehender wurde zunächst die Wechselwirkung zwischen dem Elektrophil HCl und den asymmetrischen Komplexen untersucht.

Ausnahmslos erfolgt dabei direkter Angriff an der Metall-Kohlenstoff-Bindung, wobei im Falle der Hybrid-Metallacyklen der N-Ligand abgespalten wird. Aus XII resultiert nach Reaktion mit etherischer HCl in Chloroform ein *cis/trans*-Isomerengemisch des orangefarbenen Zweikernkomplexes $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{BzPPh}_2)_2]$ (XVIII), der mit der aus $(\text{BzPPh}_2)_2\text{PdCl}_2$ und K_2PdCl_4 präparierten Substanz identisch ist. *Cis*- und *trans*- $(\text{BzPPh}_2)_2\text{PdCl}_2$ sind lediglich in Spuren nachweisbar ($\delta(\text{P})$ 30.26, 20.06 ppm). Geht man von XIV aus, kann ausschliesslich der Bis-arsin-komplex $(\text{BzAsPh}_2)_2\text{PdCl}_2$ nachgewiesen werden, der in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit X übereinstimmt. Über die Spaltung von *N*-Metallacyklen des Palladium gibt es bereits eine Reihe von Untersuchungen [11]. Die gegenüber Palladium geringe Tendenz des Platins zur Bildung halogenverbrückter Zweikernspezies zeigt sich auch im Zuge der Einwirkung von HCl . Aus XIII entsteht dabei nicht der erwartete Zweikernkomplex, sondern die ionische Spezies XIX und in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen Anteile von *cis*- $(\text{BzPPh}_2)_2\text{PtCl}_2$ ($\delta(\text{P})$ 9.82 (s) ppm/ $^1J(\text{PtP})$ 3.734 Hz). Das ^1H -NMR-Spektrum von XIX zeigt noch die Signale des Benzyl-dimethylamin-Liganden, jedoch fehlen die Pt-Satelliten, woraus zu schliessen ist, dass keine Pt-N-Bindung mehr vorhanden ist. Die Dublizität der NCH_2 - und MMe-Signale ist auf die Kopplung mit dem NH-Proton zurückzuführen. Die Kopplungskonstante schwankt in Abhängigkeit von der Konzentration der Säurespuren in der CHCl_3 -Lösung. Die Umsetzungen mit HCl sind in Schema 4 zusammengefasst. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die NMR-Daten.

SCHEMA 4



Neben spektroskopischen Befunden stützen Elementaranalysen die vorgeschlagenen Strukturen.

Auch gegenüber anderen Substraten zeigen insbesondere die Hybrid-Metallacyclen ein besonderes Verhalten. So deuten erste Versuche darauf hin, dass sich das Dimethylacetylendicarboxylat selektiv in die Pd-C-Bindung des Stickstoffliganden von XII einschleibt.

Nicht nur im Hinblick auf homogen-katalytische Zielstellungen wäre ein universeller Zugang zu asymmetrischen Platinacyclen wünschenswert. Eine wesentliche Verbesserung der Synthesemöglichkeiten würden wie im Falle des Palladiums Di- μ -halogeno-bis{[*o*-(diorganophosphinomethyl)phenyl- C^1 , P]platin(II)}-Komplexe als Startverbindungen eröffnen. Alle bisher dazu durchgeführten Versuche führten nicht zu den gewünschten Zweikernspezies, sondern ergaben immer, wenn eine Cyclometallierung ablief, das wohlbekannte Bis[*o*-(diphenylphosphinomethyl)phenyl]platin(II) als Hauptprodukt [2a]. Im Gegensatz zu den Verbindungen des Palladiums reagieren die Bis-Chelate des Platins $\text{Pt}[o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PR}_2]_2$ nicht mit $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{S}$ unter milden Bedingungen zu den gewünschten Zweikernspezies. Werden drastischere Bedingungen [12] gewählt, kommt es zur Spaltung der M-C-Bindung. Die Umsetzung mit HgBr_2 führt bevorzugt zu einer oxidativen Addition bzw. Rückgewinnung der Ausgangsverbindungen [3] (Schema 5(a)).

Sowohl mit $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2$ als auch mit $\text{Hg}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ liefert das $[\text{Cl}_2\text{Pt}-\mu\text{-SEt}_2]_2$ im Molverhältnis 1/1 unter verschiedenen Reaktionsbedingungen das $\text{cis-Pt}[o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2]_2$, wobei im Falle der Umsetzung mit der quecksilberorganischen Verbindung zusätzlich eine Reihe von Nebenprodukten entsteht (Schema 5(b)). Zum gleichen Resultat führt die Umsetzung von $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{S}$ mit $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2$ im Molverhältnis 1/1. Wird die Platinkomponente dabei vorgelegt, können neben dem sich bevorzugt bildenden *cis*-Chelat NMR-spektroskopisch ca. 5% *trans*-Komplex nachgewiesen werden, dessen Anteil sich durch den Gebrauch von Benzol als Lösungsmittel auf ~ 30% erhöht ($\delta(\text{P})$ 47.09 (s) ppm; $^1\text{J}(\text{PtP})$ 3.090 Hz). Verantwortlich zu machen für die bevorzugte Entstehung des Bis-Metallacyclus

SCHEMA 5

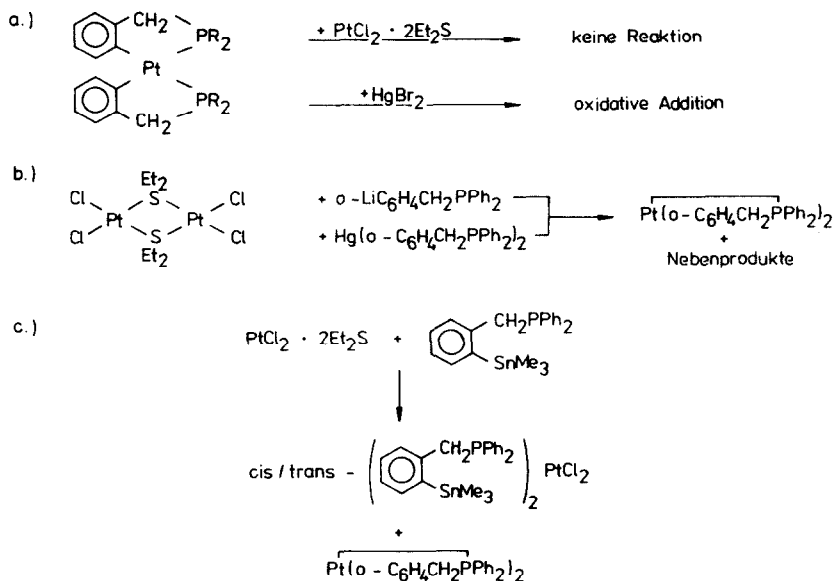


TABELLE 4

³¹P- UND ¹H-NMR-DATEN VON XVII–XIX (δ (ppm); J (Hz))

Nr.	³¹ P	¹ H				
	δ(P) [¹ J(PtP)]	δ(PCH ₂) [² J(PH)]	δ(AsCH ₂)	δ(NCH ₂) [³ J(HH)]	δ(NMe) [³ J(HH)]	δ(NH)
XVII	21.59(s)	3.97(d) [12.1]	3.86(d)			
	28.17(s)	^a	⁴ J(PH) 1.74 4.05(s)			
XVIII	31.79(s)	3.90(d) ^b				
	31.71(s)	[13.6] ^a				
XIX	1.52(s)	3.93(d)		4.25(d)	2.76(d)	8.4(br.s)
	[3.902]	[12.7] ³ J(PtH) 53.94		[3.5–5.5]	[4.4–4.9]	

^a Isomeres überdeckt. ^b In CDCl₃/DMSO-*d*₆.

TABELLE 5

³¹P- UND ¹H-NMR-DATEN VON XX (δ (ppm); J (Hz))

Nr.	³¹ P	¹ H ^a	
	δ(P) [¹ J(PtP)]	δ(PCH ₂) [² J(PH)]	δ(SnMe) [² J(SnH)]
XXa	7.46(s)	4.33(d)	0.03(s)
	[3.652]	[13.1]	[53.2]
XXb	14.88(s)	4.09("t")	0.01(s)
	[2.585]	[~ 4]	[53.0]

^a In CDCl₃ auf Benzol gelockt.

ist neben dem Chelateffekt selbst besonders die hohe Reaktivität des C-lithiierten Phosphins. Weniger reaktiv, jedoch gut erprobt zur Darstellung von Organometallkomplexen, insbesondere auch des Platins, sind Zinnorganyle [13]. Daran anknüpfend wurden $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{S}$ und (*o*-Trimethylstannyl-benzyl)-diphenylphosphin in äquimolaren Mengen in CH_2Cl_2 zur Umsetzung gebracht. Die Abspaltung von ClSnMe_3 wurde jedoch nur in untergeordnetem Masse beobachtet, vielmehr konnten *cis*- und *trans*-Bis[(*o*-trimethylstannyl-benzyl)-diphenylphosphin]-platin(II)-dichlorid (XXa,XXb) auf Grund unterschiedlicher Löslichkeit in MeOH getrennt isoliert werden (Schema 5(c)). Bis-[*o*-(diphenylphosphinomethyl)phenyl]platin(II) wird in geringen Mengen nachgewiesen ($\delta(\text{P})$ 42.82 (s) ppm; $^1\text{J}(\text{PtP})$ 1.856 Hz). Mehrstündiges Erhitzen von XX in Ethanol führt zu Produkten, die bislang nicht identifiziert wurden.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen werden unter Argon und mit ketyltrockenen Lösungsmitteln durchgeführt.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer HA 100-D15 bzw. wie die ^{31}P -NMR-Spektren mit dem Bruker WP-200 aufgenommen. Wenn im Text nicht anders vermerkt, wurde CDCl_3 als Lösungsmittel verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf HMDS (^1H) bzw. 85%iger H_3PO_4 (^{31}P). Die Angabe der Kopplungskonstanten erfolgte in Hz. Ein positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldshift. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert; die Ausbeuten nicht optimiert.

o-Brombenzyl-dimethylarsin (I)

Aus 41.8 g *o*-Brombenzylbromid und 4.1 g Mg wird in Ether unter Eiskühlung eine Grignard-Lösung bereitet. Dazu tropft man 23.5 g Me_2AsCl in Ether, lässt auf RT erwärmen, rührt noch 1 h und kocht anschliessend kurz auf. Man zersetzt die Reaktionsmischung mit 10%iger NH_4Cl -Lösung, schüttelt mit Ether aus und fraktioniert nach Abdestillieren des Ethers von der mit Na_2SO_4 getrockneten

TABELLE 6

EINZELDATEN DER METALLACYCLEN XII–XVII

Nr.	Ausbeute (%)	Schmelzpunkt (°C) Farbe	Summenformel (Molmasse)	Analysen P (Gef. (ber.) (%))
XII	89.1	197–199 farblos	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{NPPd}$ (515.59)	6.24 (6.01)
XIII	59.2	ab 222(Zers.) farblos	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{NPPt}$ (604.28)	4.90 (5.12)
XIV	63.3	194–197(Zers.) weiss	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{AsNPd}$ (559.54)	
XV	81.7	211–214(Zers.) gelblich-weiss	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{AsPPd}$ (700.54)	4.10 (4.42)
XVI	46	187–189(Zers.) weiss	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{AsPPd}$ (576.51)	5.09 (5.37)

organischen Phase im Vakuum. Es resultiert eine wasserklare, leicht ölige und gut destillierbare Flüssigkeit.

Ausbeute: 23.1 g (50.2%); Kp._{0.02} 77.5–79°C (Gef.: A, 27.6 C₉H₁₂AsBr ¹H-NMR: δ(Me) 0.82 (s) ppm; δ(CH₂) 2.84 (s) ppm ber.: As, 27.25%).

o-Brombenzyl-diphenylarsin (II)

Wie vorstehend beschrieben, lässt sich aus 28 g *o*-Brombenzylbromid, 2.7 g Mg und 29 g Ph₂AsCl, wobei dem Ether etwas Benzol zugefügt wird, durch Vakuumdestillation bei 0.5 Torr und 202–204°C ein zähes, hellgelbes Öl isolieren, aus dem durch Umkristallisieren aus MeOH reinweise Kristalle gewonnen werden können.

Ausbeute: 27.1 g (62%); Fp. 109–111°C (Gef.: As, 18.3 C₁₉H₁₆AsBr ber.: As, 18.77%). ¹H-NMR: δ(CH₂) 3.42 (s) ppm.

o-Brombenzyl-trimethylarsoniumiodid (III)

1.65 g I werden mit einem geringen Überschuss MeI 2 h in CHCl₃ gekocht. Nach Abkühlen engt man ein und fällt mit Ether farblose Kristalle.

Ausbeute: 2.35 g (94%); Fp. 179°C (aus MeOH/Ether) (Gef.: I, 30.3. C₁₀H₁₅AsBrI ber.: I, 30.44%). ¹H-NMR (CDCl₃/MeOH(10/1): δ(Me) 2.15 (s) ppm; δ(CH₂) 4.34 (s) ppm.

o-Brombenzyl-diphenyl-methylarsoniumiodid (IV)

Aus 0.75 g II werden, wie für III beschrieben, weisse Kristalle mit gelblichem Schimmer von IV isoliert.

Ausbeute: 1.0 g (63.24%); Fp. 168–170°C (Gef.: I, 23.5. C₂₀H₁₉AsBrI ber.: I, 23.46%).

Bis-[(o-Brombenzyl-dimethylarsin)]platin(II)-dichlorid (V)

1.3 g I und 1 g PtCl₂ · 2Et₂S werden in 30 ml MeOH 6 h bei RT gerührt. Man engt auf die Hälfte ein, gibt etwas Pentan zu und filtriert farblose Kristalle mit einem leicht gelblichen Schimmer ab.

Ausbeute: 1.2 g (63.2%); Fp. 136–138°C (Gef.: As, 18.9. C₁₈H₂₄As₂Br₂Cl₂Pt ber.: As, 18.36%).

Bis-[(o-Brombenzyl-diphenylarsin)]palladium(II)-dichlorid (VI)

Aus 0.7 g II und 0.33 g PdCl₂ · 2Et₂S in 40 ml MeOH werden kräftig gelbe Kristalle wie oben gewonnen.

Ausbeute: 0.85 g (95.5%); Fp. 207–209°C (Zers.); Gef.: As, 15.9 C₃₈H₃₂As₂Br₂Cl₂Pd ber.: As, 15.36%).

Metallierung von I sowie II zu Ia und IIa

1–2 mmol von I bzw. II werden in ca. 50 ml Ether gelöst und bei RT unter Rühren mit der gleichmolaren Menge n-BuLi versetzt und die Mischung 0.5 h weitergerührt. Im Falle von I resultiert eine zitronengelbe Lösung von Ia, die in situ weiterverarbeitet wird. Für II resultiert nach kurzer Metallierungsdauer das farblose Monoetherat von IIa in 80%iger Ausbeute. Bereits nach 1 Tag unter Argon und Lichtausschluss beginnt die Zersetzung unter Braunfärbung (Gef.: Li, 1.70; As, 19.3. C₂₃H₂₆AsLiO ber.: Li, 1.73; As, 18.72%).

Bis[o-(dimethylarsinomethyl)phenyl-C',As]-platin(II) (VII)

4.0 g I werden nach Vorschrift metalliert. Man kühlt die Mischung auf -20°C und klopft 3.2 g $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{S}$ zu. Man lässt die kräftig gelbe Suspension langsam auf RT erwärmen, wobei Farbaufhellung einhergeht. Der ausgefallene Feststoff wird in der angegebenen Reihenfolge mit Ether, MeOH, H_2O , MeOH und Ether gewaschen und anschliessend im Vakuum getrocknet. Cremefarbene Mikrokristalle.

Ausbeute: 1.6 g (34.2%); Fp. $231\text{--}234^{\circ}\text{C}$ (Zers.); (Gef.: As, 26.1. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{As}_2\text{Pt}$ ber.: As, 25.60%).

Bis[o-(diphenylarsinomethyl)phenyl-C',As]-palladium(II) (VIII)

Wie oben werden 3.03 g II und 1.35 g $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{S}$ zu nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 cremefarbenen VIII umgesetzt.

Ausbeute: 1.7 g (60.3%); Fp. $201\text{--}202^{\circ}\text{C}$ (Zers.); (Gef.: As, 20.4. $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{Pd}$ ber.: As, 20.13%).

Bis-(dimethyl-benzylarsin)-platin(II)-dichlorid (IX)

0.8 g VII werden in CHCl_3 bei RT mit etwas sehr als der zweimolaren Menge etherischer HCl umgesetzt. Unter leicht exothermer Reaktion ist eine Farbvertiefung festzustellen. Nach 1/2 stündigem Rühren engt man ein und versetzt mit MeOH, wobei sandfarbene Kristalle resultieren.

Ausbeute: 0.8 g (89%); Fp. 173°C ; ($\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$).

Bis-(diphenyl-benzylarsin)-palladium(II)-dichlorid (X)

Aus 0.5 g VIII resultieren, wie vorstehend beschrieben, nach Umkristallisieren aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ dunkelgelbe Kristalle von X.

Ausbeute: 0.45 g (82.1%); Fp. $182\text{--}185^{\circ}\text{C}$ ($\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$).

Di- μ -chloro-bis{[o-(diphenylarsinomethyl)phenyl-C',As]-palladium(II)} (XI)

0.7 g VIII und 0.33 g $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{S}$ werden in 40 ml CHCl_3 1 h gekocht. Bei Erwärmen löst sich die Suspension unter Bildung einer gelbbraunen Lösung. Man filtriert, engt ein und versetzt vorsichtig mit MeOH, wobei grünlich-gelbe Mikrokristalle gewonnen werden.

Ausbeute: 0.6 g (69.7%); Fp. $\sim 220^{\circ}\text{C}$ (Zers.) (Gef.: As, 16.0. $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{Pd}_2$ ber.: As, 16.25%).

Asymmetrische Metallacyclen XII–XVI, allgemeine Vorschrift

Etwa 1 mmol Zweikernkomplex $[\text{ClM}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ER}_2)]_2$ ($\text{E} = \text{P}$, $\text{R} = \text{Ph}$ [3]; $\text{E} = \text{N}$, $\text{R} = \text{Me}$ [4]) wird in ca. 50 ml Ether bei -20 bis -30°C mit der gleichmolaren Menge der entsprechenden o-Lithioverbindung $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Er}_2$ ($\text{E} = \text{P}$ [6b,c]; $\text{E} = \text{N}$ [5]; $\text{E} = \text{As}$) portionsweise versetzt. Man lässt auf RT erwärmen und rührt noch 2–3 h nach. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, in der angegebenen Reihenfolge mit Ether, MeOH, H_2O , MeOH und Ether gewaschen, aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Einzeldaten s. Tab. 6.

(Bis-[μ -chloro-diphenylbenzylphosphin-palladium(II)-chlorid]) (XVIII)

0.4 g XII werden bei RT in CHCl_3 mit einem geringen Überschuss etherischer HCl versetzt. Es entsteht sofort eine orangerote Lösung, die noch 1/2 h gerührt

wird. Nach Einengen und Zugabe von MeOH resultieren orangefarbene Kristalle von XVIII, die aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ umkristallisiert werden.

Ausbeute: 0.35 g (97.1%); Fp. 242–243°C (zers.) (Gef.: P, 6.48. $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{Cl}_4\text{P}_2\text{Pd}_2$ ber.: P, 6.83%).

Umsetzung von XIII mit HCl

0.4 g XIII werden wie oben mit etherischer HCl versetzt, wobei aus der tiefgelben Lösung zunächst eine schmutzig-weiße Substanz isoliert wird, die spektroskopisch und an Hand des Schmelzpunktes als *cis*-(BzPPh₂)₂PtCl₂ identifiziert wird. Kocht man die Reaktionsmischung 2–3 h, erhöht sich dessen Anteil im Umsetzungsgemisch beträchtlich. Aus dem Filtrat fallen nach einigen Tagen orangefarbene Kristalle von XIX aus.

Ausbeute: 0.25 g; Fp. 148–150°C (Gef.: Cl, 14.8. $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{NPPt}$ ber.: Cl, 14.92%).

[Diphenylbenzylphosphin-diphenylbenzylarsin-palladium(II)-dichlorid] (XVII)

0.3 g XIV werden wie üblich mit HCl zur Reaktion gebracht. Aus der tief orange gefärbten Lösung resultieren nach Einengen und Hinzufügen von MeOH gelbe Kristalle des gemischten Phosphin-Arsin-Komplexes XVII.

Ausbeute: 0.3 g (90.9%); Fp. 183–187°C (Gef.: P, 4.2. $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{AsCl}_2\text{PPd}$ ber.: P, 4.00%).

Umsetzung von XIV mit HCl

Setzt man 0.7 g XIV in CHCl_3 mit der zweimolaren Menge etherischen HCl um, resultieren nach entsprechender Aufarbeitung 0.45 g (88.2%) Bis-arsin-Komplex, wobei alle physikalischen und chemischen Eigenschaften mit denen von X identisch sind. $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{S}$ bzw. $[\text{Cl}_2\text{Pt}-\mu\text{-Et}_2\text{S}]_2$ [14] werden mit *o*-LiC₆H₄CH₂PPh₂ in Ether bei RT und mit dem Bis-[(*o*-diphenylphosphinomethyl)-phenyl]-quecksilber(II) [6b] in CHCl_3 und 3 h Kochen umgesetzt. Die Reaktionsprodukte werden ¹H- bzw. ³¹P-NMR-spektroskopisch identifiziert.

(o-Trimethylstannyl-benzyl)-diphenylphosphin

Diese Verbindung wird in analoger Weise den bereits beschriebenen Vertretern dieser Substanzklasse [15] in 76.7%iger Ausbeute hergestellt. Aus MeOH farblose, wachsartige Kristalle Fp. 46–49°C.

¹H-NMR: $\delta(\text{PCH}_2)$ 3.40 (s) ppm; $\delta(\text{SnMe})$ 0.29 (s) ppm/²*J*(SnH) 47.5 Hz.
³¹P-NMR: $\delta(\text{P}) - 11.47$ ppm/⁴*J*(SnP) 17.2 Hz.

{ Bis-[(o-trimethylstannyl-benzyl)diphenylphosphin]-platin(II)-dichlorid } (XX)

2.5 g (*o*-Trimethylstannyl-benzyl)-diphenylphosphin und 2.5 g $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{S}$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 3 h bei RT gerührt und anschliessend 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die klare, schwach gelbe Lösung wird weitgehend eingengt und mit 30 ml MeOH versetzt. Es resultieren 1.3 g schwach gelbe Kristalle von XXb. Fp. 181–185°C.

Aus dem Filtrat von XXb werden nach Kühlen 1.0 g farblose Kristalle von XXa isoliert. Fp. 146–150°C ($\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{PtSn}_2$).

Literatur

- 1 (a) J. Dehand und M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, 18 (1976) 327; (b) H.-P. Abicht und K. Issleib, *Z. Chem.*, 17 (1977) 1; (c) M.I. Bruce, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 75; (d) I. Omae, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 287; (e) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, 32 (1980) 235; (f) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, 42 (1982) 245.
- 2 (a) H.-P. Abicht und K. Issleib, *J. organomet. Chem.*, 185 (1980) 265; (b) C. Arlen, M. Pfeffer, O. Bars und D. Grandjean, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1535; (c) H.-P. Abicht, *Z. Chem.*, 24 (1984) 387.
- 3 H.-P. Abicht und K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 500 (1983) 31.
- 4 A.C. Cope und E.C. Friedrichs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 909.
- 5 (a) G. Bähr und H. Zohm, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 94; (b) F.N. Jones, M.F. Zinn und C.R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 663; (c) G. Longoni, P. Fantucci, P. Chini und F. Canziani, *J. Organomet. Chem.*, 39 (1972) 413; (d) L.E. Manzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 8068; (e) L. Horner und G. Simons, *Phosphorus und Sulfur*, 19 (1984) 65.
- 6 (a) H.-P. Abicht und K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 422 (1976) 237; (b) H.-P. Abicht und K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 447 (1978) 53; (c) H.-P. Abicht, U. Baumeister, H. Hartung, K. Issleib, R.A. Jacobsen, J. Richardson, S.M. Socol und J.G. Verkade, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 494 (1982) 55.
- 7 A. Tzschach und H. Nindel, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 159.
- 8 N. Barr, S.F. Dyke und R.L.W. Frost, *Org. Magn. Res.*, 22 (1984) 277.
- 9 H.-P. Abicht, *Promotion-B-Schrift*, Universität Halle (1982).
- 10 (a) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Kano und K. Tani, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4301; (b) N. Barr und St.F. Dyke, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 223.
- 11 (a) A.D. Ryabov, J.K. Sakodinskaya, V.M. Titov und A.K. Yatsimirsky, *Inorg. Chim. Acta*, 54 (1981) L195; (b) E.L. Weinberg, B.K. Hunter und M.C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 95; (c) A.D. Ryabov, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 91.
- 12 J. Chatt und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. (A)*, (1955) 2787.
- 13 (a) A. Burke, A.L. Balch und J.H. Enemark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2555; (b) G. Rouschias und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 2097; (c) K.J. Odell und A.J. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1288; (d) S.W. Carr, R. Colton, D. Dakternieks, B.F. Hoskins und R.J. Steen, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3700; (e) A. Goel und S. Goel, *Inorg. Chim. Acta*, 77 (1983) L53.
- 14 (a) J. Chatt und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. (A)*, (1955) 2787; (b) P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, D.L. Sales, J. Stokes und P. Woodward, *Chem. Commun.*, (1968) 31.
- 15 H.-P. Abicht, C. Mügge und H. Weichmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 467 (1980) 203.