

(o-Lithio-benzyl)-diphenylphosphin

Von H.-P. ABICHT und K. ISSLEIB

Halle/Saale, Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität

Inhaltsübersicht. Während das (o-Chlorbenzyl)-diphenylphosphin mit Lithiumbutyl im Sinne einer α -Metallierung reagiert, liefert das (o-Brombenzyl)-diphenylphosphin unter Metall-Halogen-Austausch das (o-Lithiobenzyl)-diphenylphosphin. Das Lithium-[(o-chlorbenzyl)-diphenylphosphino]-methanid wird durch Reaktion mit CO_2 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ charakterisiert; das (o-Lithiobenzyl)-diphenylphosphin zeigt mit CO_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, HgBr_2 und Ph_3SnCl die typisch metallorganischen Reaktionen. Mit $(\text{CH}_3)_2\text{TlBr}$ und $(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PdCl}_2$ reagiert das (o-Lithiobenzyl)-diphenylphosphin zu den entsprechenden Chelaten. Die dargestellten Verbindungen werden durch IR- und NMR-Spektren näher charakterisiert.

(o-Lithio-benzyl)diphenylphosphine

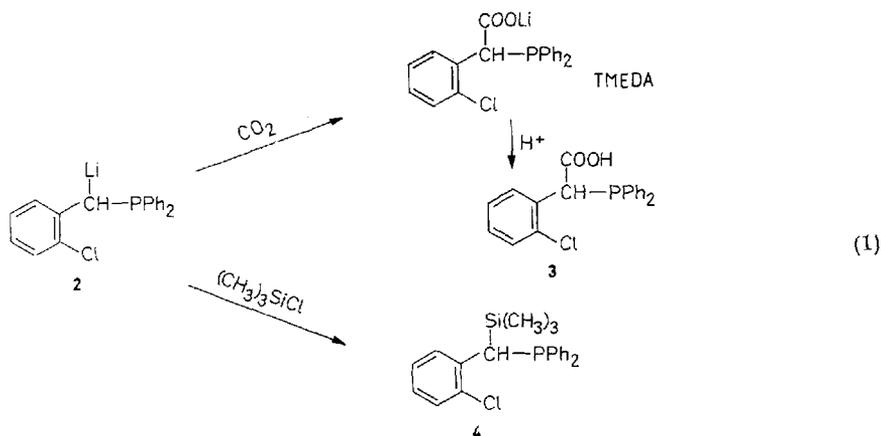
Abstract. Whereas (o-chlorbenzyl)diphenylphosphine reacts with LiC_4H_9 by α -metallation, (o-brombenzyl)diphenylphosphine gives (o-lithiobenzyl)diphenylphosphine by metal-halogen exchange. Lithium[(o-chlorbenzyl)diphenylphosphino]methanide is characterized by reaction with CO_2 and $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$; (o-lithiobenzyl)diphenylphosphine shows with CO_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, HgBr_2 , and Ph_3SnCl the typical organo-metallic reactions. With $(\text{CH}_3)_2\text{TlBr}$ and $(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PdCl}_2$ the corresponding chelates are obtained. The structures of products are supported by their infrared and nuclear magnetic resonance spectra.

Über Phosphor-Element-Heterocyclen existiert bereits eine umfangreiche Literatur [1]. In Fortführung dieser Arbeiten [2] interessierte die Einbeziehung vor allem von Metallen der Haupt- und Nebengruppen in Phosphor-Heterocyclen, die eine Kohlenstoff – Metall-Bindung bzw. Element – Metall – Phosphor-Bindungen aufweisen. Über dieses Gebiet ist noch verhältnismäßig wenig bekannt [3], wengleich über Chelatverbindungen des Typs $\begin{pmatrix} \text{C} \\ \text{P} \end{pmatrix} \text{M}$ in jüngster Zeit berichtet wurde [4–9].

Als Ausgangsverbindungen erscheinen o-Lithio-benzylphosphine günstig. Im folgenden soll daher zunächst über Darstellung und reaktives Verhalten des (o-Lithio-benzyl)-diphenylphosphins berichtet werden.

Nach Untersuchungen von AGUIAR [10] läßt sich das Diphenylbenzylphosphin nicht wie das entsprechende Dimethyl-benzylamin [11] ortho-metallieren. Wie im Falle des (o-Brombenzyl)-dimethylarsins [12] sollte ein Metall – Halogen-Austausch aber auch für ortho-halogenierte Phosphine erfolgen. (o-Chlor-benzyl)-diphenylphosphin **1** reagiert sowohl in Benzol als auch in Äther unter Zusatz äquimolarer Mengen Tetramethyläthylendiamin (TMEDA) mit Lithiumbutyl im

Sinne einer α -Metallierung zum Lithium-[(*o*-chlorphenyl)-diphenylphosphino]-methanid **2**. Letzteres wird durch Umsetzungen mit CO_2 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ charakterisiert (vgl. Gl. (1)).

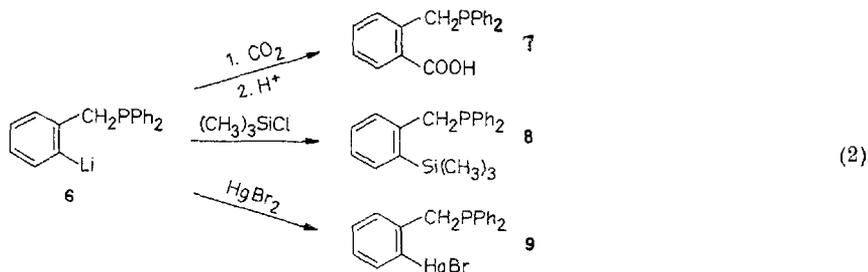


3 fällt als farbloses Öl an und zeigt im IR-Spektrum die charakteristische Carbonylfrequenz einer substituierten Essigsäure ($\nu_{\text{CO}} = 1725 \text{ cm}^{-1}$), während für die OH-Schwingungen bei 2620 cm^{-1} ein Maximum zu beobachten ist. Eine scharfe Bande bei 1070 cm^{-1} ist der C—C-Valenzschwingung zuzuordnen.

Das aliphatische Proton in **4** erscheint im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erwartungsgemäß als Dublett ($\delta = 4,25 \text{ ppm}$). Die Kopplungskonstante $^2J(\text{PCH})$ beträgt 4 Hz. Im IR-Spektrum sind die typischen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Banden bei 840 und 1250 cm^{-1} zu finden.

Setzt man das (*o*-Brombenzyl)-diphenylphosphin **5** ein, so ist der Metall-Halogen-Austausch die bevorzugte Reaktion, und es entsteht nahezu quantitativ das (*o*-Lithio-benzyl)-diphenylphosphin **6**.

Für die Darstellung legt man **5** in Äther vor und tropft die entsprechende Menge LiC_4H_9 unter Rühren langsam zu. Nachdem etwa $2/3$ des Metallierungsmittels zugegeben sind, fällt unter schwach exothermer Reaktion **6** aus. Die gelblich-weiße Substanz kristallisiert mit einem Mol Äther und ist gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit erwartungsgemäß hoch empfindlich. **6** zeigt mit CO_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und HgBr_2 die typisch metallorganischen Reaktionen (Gl. (2)).



Das (o-Carboxybenzyl)-diphenylphosphin **7** wird als weißes Pulver isoliert und zeigt im IR-Spektrum bei 1685 cm^{-1} die typische Carbonylfrequenz einer Benzoesäure. ($\nu_{\text{max OH}} = 2655\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{CH}_2\text{P}} = 1430\text{ cm}^{-1}$).

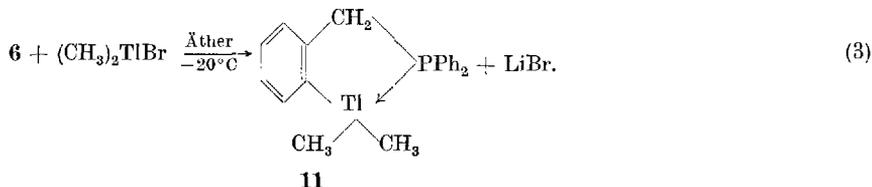
Das (o-Trimethylsilylbenzyl)-diphenylphosphin **8** ist gut destillierbar und kristallisiert in Form farbloser Tafeln. Die $\nu_{\text{Si(CH}_3)_3}$ -Banden liegen bei 840 und 1250 cm^{-1} und $\delta_{\text{CH}_2\text{P}}$ bei 1435 cm^{-1} .

Im [ω -(Diphenylphosphino)-o-tolyl]-quecksilber(II)-bromid **9** läßt sich das zweite Bromatom unter den von uns gewählten Bedingungen nicht substituieren.

Mit Triphenylehlorstannan reagiert **6** glatt zum [o-(Triphenylstannyl)-benzyl]-diphenylphosphin **10**, wobei auf Grund von ^{31}P -NMR-Untersuchungen erwartungsgemäß keine Pentakoordination am Zinn zu diskutieren ist. Auch die Signale der P-CH₂-Protonen zeigen keine signifikante Verschiebung nach niederem Feld [13] (vgl. Tab. 1).

Zum Vergleich sind die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen des Diphenyl-benzylphosphins [4], des o-Chlor- bzw. (o-Brombenzyl)-diphenylphosphins **1** und **5** aufgeführt. Diese Protonen erscheinen als Singulett, d. h. die PCH-Kopplungskonstanten liegen unter 1 Hz. Hierfür scheinen vorrangig geometrische Faktoren [14] verantwortlich zu sein, obwohl auch elektronische Einflüsse von Bedeutung sind [15].

Im Gegensatz zu (o-Lithio-benzyl)-diorganoarsinen [16] reagiert **6** mit Dimethylthalliumbromid nur in untergeordnetem Maße unter Reduktion zu metallischem Thallium, sondern nach Gl. (3) zu einem Chelat **11**.



Für den tetrakoordinierten Bindungszustand am Thallium spricht die $^2J(\text{TiCH}_3)$ -Kopplung [17], die einen Wert von 318 Hz aufweist ($\delta(\text{CH}_3) = 1,61\text{ ppm}$). Die Methylenprotonen erscheinen bei $\delta = 3,21\text{ ppm}$, sind also gegenüber dem Benzylidiphenylphosphin [4] um 0,16 ppm verschoben. Ähnliche Beobachtungen wurden an o-metallierten Stickstoffanaloga gemacht [18]. Das Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = -6,04\text{ ppm}$ zeigt Dublett-Struktur, wobei die Kopplungskonstante 147 Hz beträgt. Möglicherweise wird hier eine P-Tl-Kopplung sichtbar. Allerdings sind u. W. in der Literatur bisher keine Angaben dazu gemacht, so daß ein Vergleich nicht möglich ist.

Tabelle 1 NMR-Daten

| Nr. der Verbindung | $^1\text{H-NMR}$ [ppm] (bez. auf HMDS) -CH ₂ -Protonen | $^{31}\text{P-NMR}$ [ppm] (bez. auf H ₃ PO ₄) |
|------------------------------------|---|---|
| PhCH ₂ PPh ₂ | 3,37 [4] | |
| 1 | 3,46 | |
| 5 | 3,40 | 9,70 |
| 10 | 3,34 | 12,84 |
| 11 | 3,21 | -6,04 |

Das weiße Pulver wird in 50 ml sauerstofffreier, verdünnter NaOH aufgenommen und die Lösung zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird mit HCl_v angesäuert und mit einem Äther/Benzol-Gemisch (3:1) ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase mit Na₂SO₄ und Destillieren im Vakuum resultiert 1 g (36%) eines farblosen Öls.

C₂₀H₁₆ClO₂P (354,54) P: 9,01 (ber. 8,73); Cl: 9,32 (9,99)%.

[(o-Chlorphenyl)-diphenylphosphino-trimethylsilyl]-methan **4**. 5,9 g **1** werden w. o. metalliert und zu der dabei erhaltenen Lösung 2,1 g Trimethylchlorsilan getropft. Die Lösung entfärbt sich unter Abscheidung von Halogenid. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt mit etwa 40 ml Benzol auf und filtriert. Nach Entfernen des Benzols kristallisiert **4** nach kurzer Zeit aus. Man behandelt die weißen Kristalle mit n-Hexan, filtriert und trocknet im Vakuum. Fp. 105 bis 107°C; Ausbeute 2,5 g (30% d. Th.).

C₂₂H₂₄ClPSi (382,69) P: 8,19 (ber. 8,09); Si: 6,72 (7,33); Cl: 9,40 (9,26)%.

(o-Lithiobenzyl)-diphenylphosphin **6**. 2,7 g **5** werden in 40 ml Äther in einem Schlenkgefäß vorgelegt und die äquimolare Menge Lithiumbutyllösung unter magnetischem Rühren zugefroht. Die Reaktion ist schwach exotherm, und die Lösung färbt sich zunächst rotbraun. Nachdem etwa 2/3 des Metallierungsagens zugegeben sind, fällt **6** als gelblich-weißes Ätherat aus. Man filtriert, wäscht mit n-Hexan und trocknet im Vakuum. In Äther und Benzol mäßig löslich. Ausbeute 1,9 g (89% d. Th.).

C₂₈H₂₈LiOP (356,11) P: 8,80 (ber. 8,69); Li: 1,76 (1,94)%.

(o-Carboxybenzyl)-diphenylphosphin **7**. 1,2 g **6** in Äther werden auf zerstoßenes Trocken-eis gegossen und die Mischung anschließend mit sauerstofffreier NaOH ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird vom Äther abgetrennt, angesäuert, der reinweiße Niederschlag abfiltriert und auf der Fritte getrocknet. Die Carbonsäure ist in Methanol, Äther und Benzol gut löslich. Ausbeute 1 g (94% d. Th.); Fp. 140–142°C.

C₂₀H₁₇O₂P (320,10) P: 9,93 (ber. 9,67)%.

(o-Trimethylsilylbenzyl)-diphenylphosphin **8**. 3,4 g **6** werden in Äther vorgelegt und mit in wenig Äther gelöstem Trimethylchlorsilan (1,1 g) umgesetzt. Die Umsetzung verläuft schwach exotherm. Es wird noch 2 Stunden gerührt, dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt, der Rückstand mit etwa 40 ml Benzol aufgenommen und über eine mit Kieselgur bedeckte G3-Fritte filtriert. Nach Entfernen des Benzols erhält man durch Destillation 2,8 g (85%) **8** als farbloses Öl, welches nach einiger Zeit in Form farbloser Tafeln erstarrt. Außer in Petroläther in allen üblichen organischen Solventien gut löslich. Kp._{0,5} 155–160°C; Fp. 55–57°C.

C₂₂H₂₅PSi (348,26) P: 8,84 (ber. 8,89); Si: 7,53 (8,06)%.

[ω-(Diphenylphosphino)-o-tolyl]-quecksilber(II) **9**. Zu 5,2 g **6** in Benzol tropft man eine Lösung von 2,65 g HgBr₂ in 20 ml THF, wobei schwach exothermer Verlauf zu beobachten ist. Man rührt mehrere Stunden, läßt über Nacht stehen und filtriert das ausgefallene kreideweße Pulver ab. Zuerst wäscht man mit Methanol, dann mit Äther und trocknet anschließend im Vakuum. **9** ist in Methanol, Äther, Benzol und Aceton kaum löslich, sehr gut hingegen in Chloroform. Ausbeute 3,2 g (40% d. Th.); Fp. 197–199°C.

C₁₉H₁₆BrHgP (555,59) P: 5,48 (ber. 5,57); Br: 13,81 (14,38)%.

(o-Triphenylstannybenzyl)-diphenylphosphin **10**. 5,2 g **6** und 5,7 g Triphenylzinnchlorid werden wie üblich in Benzol zur Reaktion gebracht. Nachdem vom LiCl abfiltriert und eingengt wurde, kristallisiert man den Rückstand aus Alkohol/Äther um, wobei weiße Kristalle resultieren, die in Alkohol schwer, in Äther, THF und Benzol gut löslich sind. Ausbeute 4,6 g (57% d. Th.); Fp. 108–110°C.

C₃₇H₃₁PSn (624,91) P: 4,82 (ber. 4,95); Sn: 18,10 (18,99)%.

[ω-(Diphenylphosphino)-o-tolyl]-dimethyl-thallium-(III) **11**. 4,9 g Dimethylthalliumbromid werden in 40 ml Äther vorgelegt und die Mischung auf –20 bis –30°C gekühlt. Dazu gibt

man portionsweise 5,6 g in Äther suspendiertes **6**. Nach beendeter Zugabe läßt man unter kräftigem Rühren auf Zimmertemperatur ansteigen und rührt dann noch 2 Stunden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 50 ml Benzol aufgenommen, leicht erwärmt und filtriert. Die Lösung wird weitgehend eingeeengt und mit etwa 70 ml Petroläther (Kp. 30–50°C) aufgenommen. Nach zweitägigem Aufbewahren im Kühlschrank können nach Filtration und Trocknen 3 g **11** gewonnen werden. (Nach einigen Tagen werden nochmals 1,5 g einer Substanz isoliert, diese ist nicht mit **11** identisch, und ihre Struktur ist noch nicht restlos geklärt.) **11** ist in Äther und Benzol mäßig löslich, wenig in n-Hexan und nicht in Petroläther. Ausbeute 3,0 g (43,5% d. Th.); Fp. 76–80°C.

$C_{21}H_{22}PtI$ (509,51) P: 6,28 (ber. 6,08); TI: 39,00 (40,20)%.

Bis- $[\omega$ -(diphenylphosphino)-o-tolyl]-palladium-(II) **12**. 4,7 g **6** werden in 50 ml Benzol suspendiert und tropfenweise mit 2,4 g $PdCl_2L_2$ ($L = Et_2S$), gelöst in 30 ml Benzol, versetzt. Unter leicht exothermer Reaktion entsteht eine rotbraune Lösung, die nach beendeter Zugabe noch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird das entstandene Halogenid abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Nach Zugabe von 50 ml n-Hexan resultieren 3,1 g (71%) **12** als gelbbraunes Pulver. Durch wiederholtes Lösen in THF, Schütteln mit Aktivkohle, Einengen und Fällen mit n-Hexan kann noch weiter gereinigt werden, ohne jedoch eine wesentliche Farbaufhellung zu erzielen. Der Chelat ist in allen üblichen Solventien außer aliphatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich. Fp. 158–162°C.

$C_{36}H_{32}P_2Pd$ (656,59) P: 9,28 (ber. 9,42); Pd: 16,00 (16,08)%; Mol-Gew.: 632 (Kryoskop. nach BECKMANN in Benzol).

Literatur

- [1] K. ISSLEIB, Phosphorus, im Druck.
- [2] K. ISSLEIB, H. WINKELMANN u. H.-P. ABICHT, *Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem.* **4**, 191 (1974).
- [3] P. SABATIER, C. A. **82**, 73112r (1975).
- [4] P. FANTUCCI, P. CHINI u. F. CANZIANI, *Gazz. Chim. Ital.* **104**, 249 (1974).
- [5] G. LONGONI, P. FANTUCCI, P. CHINI u. F. CANZIANI, *J. Organomet. Chem.* **39**, 413 (1972).
- [6] N. J. DE STEFANO, D. K. JOHNSON u. L. M. VENANZI, *Angew. Chem.* **86**, 133 (1974).
- [7] M. A. BENNETT, R. N. JOHNSON u. J. B. TOMKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 61 (1974).
- [8] H. SCHMIDBAUR, J. ADLKOPFER u. M. HEIMANN, *Chem. Ber.* **107**, 3697 (1974).
- [9] R. J. CROSS u. N. H. TENNENT, *J. Organomet. Chem.* **72**, 21 (1974).
- [10] A. M. AGUIAR, J. GIACIN u. A. MILLS, *J. Org. Chem.* **27**, 674, 1001 (1962).
- [11] F. N. JONES, M. F. ZINN u. C. R. HAUSER, *J. Org. Chem.* **28**, 663 (1963).
- [12] A. TZSCHACH u. H. NINDEL, *J. Organomet. Chem.* **24**, 159 (1970).
- [13] A. ZSCHUNKE, A. TZSCHACH u. K. PÖNICKE, *J. Organomet. Chem.* **51**, 197 (1973).
- [14] D. GAGNAIRE, J. B. ROBERT u. J. VERRIER, *Chem. Commun.* **1967**, 819.
- [15] S. L. MANATT, G. L. JUVINALL, R. J. WAGNER u. D. D. ELLEMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2689 (1966).
- [16] H. NINDEL, Dissertation, Universität Halle, 1969.
- [17] H. SCHMIDBAUR u. H.-J. FÜLLER, *Chem. Ber.* **107**, 3674 (1974).
- [18] G. VAN KOTEN, A. J. LEUSINK u. J. G. NOLTES, *J. Organomet. Chem.* **84**, 117, 129 (1975).
- [19] G. THOMAS, *Chemiker-Ztg.* **85**, 567 (1961).
- [20] J. KENNER u. J. WILSON, *J. Chem. Soc.* **1927**, 1110.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juni 1975.

Anschr. d. Verf.: Dr. H.-P. ABICHT u. Prof. Dr. K. ISSLEIB, Sektion Chemie d. Univ.,
DDR-402 Halle/Saale, Weinbergweg 16