Zur Metallierung von Benzylphosphinen

Von H.-P. Abicht und K. Issleib

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

Inhaltsübersicht. Es werden Umsetzungen verschieden substituierter Benzylphosphine mit vorzugsweise n-Butyllithium beschrieben, wobei in Abhängigkeit der Substituenten o- und α-Metallierungen sowie nucleophile Substitution am Phosphor beobachtet werden. Die erhaltenen, bifunktionellen Organometallderivate werden chemisch und spektroskopisch näher charakterisiert.

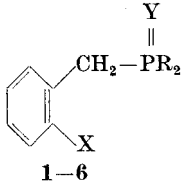
Metalation of Benzyl Phosphines

Abstract. Reactions of various benzyl phosphines with n-butyl lithium, in which depending on the substituents o- and α-metalations as well as nucleophilic substitution at the phosphorus are observed. The obtained, bifunctional organometallics are characterized chemically and spectroscopically.

Heteroatom-substituierte Organometallderivate, im besonderen Lithiumorganyle, repräsentieren als bifunktionelle Reagenzien vor allem zur Darstellung metallorganischer Komplexverbindungen wertvolle Ausgangssubstanzen.

Unser Intersse gilt daher sowohl der Synthese als auch Reaktivitätsuntersuchungen C-metallierter Phosphine, wobei das Carbanion das Zentrum hoher und der Phosphor das Zentrum mittlerer Nucleophile darstellt [1–3].

Zunächst untersuchten wir die Reaktionen von Phosphinen der allgemeinen Formel

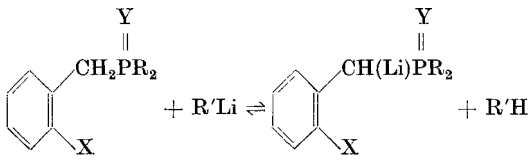


1–6

Nr.	R	X	Y
1	Ph	Cl	Elektronenpaar
2	Ph	Br	Elektronenpaar
3	Ph	Br	O
4	Me	Cl	Elektronenpaar
5	Me	Br	Elektronenpaar
6	Me	Br	O

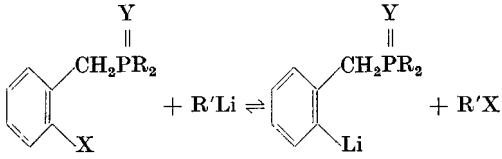
mit lithiumorganischen Verbindungen (hauptsächlich n-Butyllithium) in Abhängigkeit der Substituenten R, X und Y. Dabei sind 3 mögliche Reaktionstypen zu diskutieren.

A. α-Metallierung



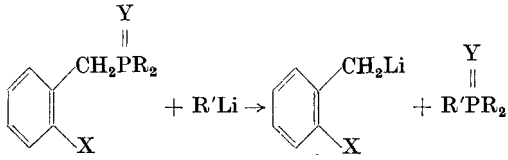
(1)

B. o-Metallierung



(2)

C. Spaltung (Nucleophile Substitution am Phosphor)



(3)

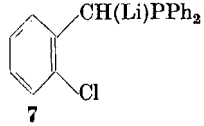
Bei entsprechender Wahl der genannten Substituenten lassen sich alle drei Möglichkeiten realisieren.

Die dirigierende Wirkung organischer Substituenten am Aromaten auf den Ort der Metallierung, wie von SLOCUM und JENNINGS an vergleichbaren Stickstoffverbindungen beschrieben [4], wurde von uns zunächst nicht untersucht.

Im Falle der Benzylphosphine sind a priori die α-metallierten Species als die thermodynamisch stabilsten bevorzugt. Die vergleichsweise hohe Acidität der Methylenprotonen gegenüber den aromatischen ist auf die ausgeprägte Polarisierbarkeit des Phosphors zurückzuführen. Eine d-Orbital-Beteiligung bei der Stabilisierung von α-Carbanionen wird auch im Falle anderer Heteroatome ausgeschlossen [5—8].

AGUIAR beschreibt bereits 1962 die α-Metallierung für das Benzyl-diphenylphosphin [9].

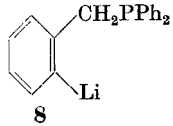
Obwohl für das Phosphin **1** der Metall-Halogen-Austausch konkurriert, entsteht gemäß Gl. (1) nur das α-lithiierte Produkt **7** [1].



7

Neben der chemischen Beweisführung [1] ist die ^{1}H-NMR-Spektroskopie aussagekräftig; ganz allgemein sind die α-Protonen metallierter Verbindungen gegenüber den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffen nach höherem Feld verschoben. Diese Differenz $\Delta\delta$ beträgt beispielsweise für das „Säure-Base-Paar" Toluol/Benzyllithium $\Delta\delta = 0{,}70$ ppm [10] und für 1/7 $\Delta\delta = 0{,}62$ ppm.

Tauscht man Chlor gegen Brom aus, d.h. setzt man **2** mit n-BuLi bei Raumtemperatur in Ether um, so entsteht in hohen Ausbeuten das o-Lithiobenzyldiphenylphosphin **8** [1].



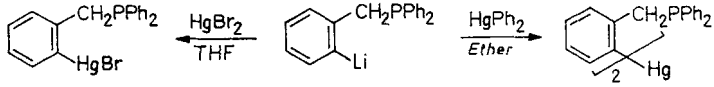
8

Der Brom-Metall-Austausch ist gegenüber dem Wasserstoff-Metall-Austausch um 4—6 Größenordnungen schneller [11], so daß hier in einer kinetisch kontrollierten Reaktion das o-Lithio-Produkt entsteht, welches sich unter den gewählten Bedingungen nicht in die thermodynamisch stabilere α-metallierte Verbindung umlagert. Auf Grund der größeren Polarisierbarkeit des Phosphors ist eine Stabilisierung der o-Lithioverbindung durch P-Koordination nicht zu diskutieren, während die Chelatisierung im Fall analoger Stickstoffverbindungen von entscheidender Bedeutung ist [12]. Ähnliche Ergebnisse liefert auch die Metallierung der o-Bromphenylessigsäure [13].

Sowohl **1** als auch **2** reagieren unter den angegebenen Bedingungen mit der zweimolaren Menge n-BuLi nur zu den α- bzw. o-monometallierten Produkten, die nach Umsatz mit CO_2 in Form der entsprechenden Carbonsäuren [1] nachgewiesen wurden.

Die Wechselwirkung von **2** mit Lithium-diisopropylamid führt bei Raumtemperatur in Ether weder zu einer o-, noch zu der erwarteten α-Metallierung. **2** wird in Form des Methoiodids unverändert zurückgewonnen.

8 eignet sich durch die Möglichkeit der Ausbildung eines Chelatfünfringes sehr gut zur Darstellung metallorganischer Komplexverbindungen [2, 3]. Die für bestimmte Reaktionen besser geeigneten Quecksilberverbindungen lassen sich nach Gl. (4) leicht aus **8** präparieren. Während mit $HgBr_2$ nur ein Bromatom gegen den Organorest ausgetauscht werden kann [1], liefert Quecksilberdiphenyl das Bisaddukt **9**.



(4)

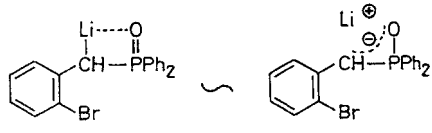
9

Das bei der Umsetzung mit $HgPh_2$ entstehende Lithiumphenyl wird im Filtrat von **9** nach Zugabe von CO_2 und Ansäuren als Benzoesäure nachgewiesen.

9 zeigt ein linienarmes Massenspektrum (70 eV, 50 °C): Ph^+ (77; 36%)/$C_7H_7^+$ (91; 35%)/PPh^+ (108; 28%) PPh_2^+ (185; 100%)/LH^+ (276; 87%) L = Bei 100 °C erscheint noch die Linie des dimeren Liganden L_2^+ (550).

Die Methylenprotonen treten im ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$; HMDS int.) bei 3,93 ppm als scharfes Singulett auf.

Überführt man **2** in sein Oxid **3**, wird die Acidität der CH_2-Gruppe weiter erhöht, so daß die Reaktion mit n-BuLi ebenfalls zu einer α-Metallierung führt, wobei sich das resultierende Produkt **10** in Form intensiv gelber Kristalle isolieren läßt.



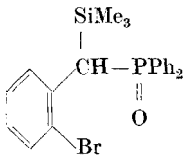
10a **10b**

Gegenüber **3** ist das aliphatische Proton in **10** im ^{1}H-NMR-Spektrum um 0,25 ppm nach höherem Feld verschoben, was auf eine geringere Abschirmung des Protons am Carbanion gegenüber **7** schließen läßt.

Inwieweit die Verringerung der Ladungsdichte nur durch den stärkeren induktiven Effekt der Phosphorylgruppe verursacht wird, oder ein bipolares Anion **10b** vorliegt [14], läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden.

Die Umsetzung von **10** mit Trimethylchlorsilan führt zum C-silylierten Produkt **11**, wie dies auch bei anderen α-metallierten Phosphorylverbindungen zu beobachten war [15].

Diese Befunde machen die Struktur **10a** wahrscheinlicher.

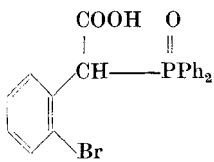


11

^{1}H-NMR (C_6D_6; HMDS int.): δ_{CH} = 3,99 ppm (d), $^2J(PH)$ = 11 Hz (C_6D_6 gegen C_6H_6 = 7,28 ppm); δ_{SiMe_3} = 0,3 ppm (s)

Das Signal im ^{31}P-NMR-Spektrum bei δ = 30,3 ppm (in Benzol gegen H_3PO_4 ext. = 0; positives Vorzeichen bedeutet schwächeres Feld bezüglich H_3PO_4) liegt im Erwartungsbereich. Zugabe von Wasser führt zu keiner Veränderung des Signals, wie das im Fall einer o-Silylierung zu erwarten wäre. Im IR sind die Schwingungen der Trimethylsilylgruppe bei 852 und 1253 cm^{-1} zu finden.

CO_2 wird von einer Lösung von **10** in Ether begierig aufgenommen, wobei zunächst das Lithiumsalz der Carbonsäure **12** resultiert.

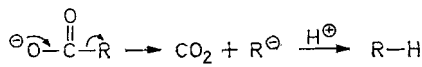


12

^{1}H-NMR (in Pyridin-d_5; HMDS int.): δ_{CH} = 5,68 ppm(d), $^2J(PH)$ = 11,6 Hz.

Durch Ansäuern des Salzes ist teilweise Decarboxylierung festzustellen, so daß die Säure **12** stets mit etwas **3** verunreinigt ist.

Die ausgeprägte Decarboxylierungstendenz spricht für eine hohe Stabilität des Anions **10**, da allgemein als Mechanismus der Decarboxylierung von Carbonsäureanionen eine carbonionische Zwischenstufe, deren Stabilität den Vorgang maßgeblich bestimmt, gemäß Gl. (5) [16] postuliert wird.



(5)

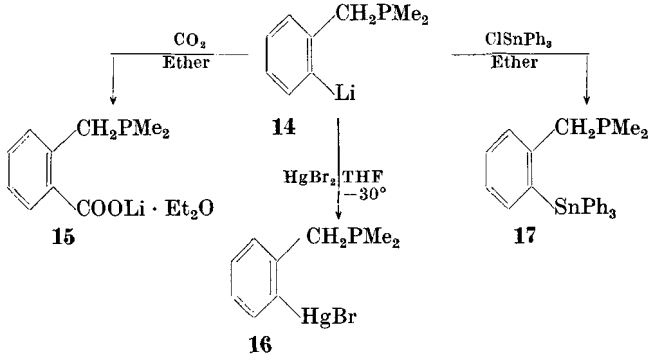
O
||

Substitution eines Phosphorliganden wie in R_3P mit BzLi [17] war im Verlauf der Metallierungsreaktionen von **3** und **4** mit LiBu nicht festzustellen.

Das o-Brombenzyl-dimethylphosphin (**5**), hergestellt aus o-Brombenzylmagnesiumbromid und Dimethylchlorphosphin, wird als Methoiodid **13** bzw. als Oxid **6** charakterisiert. **5** zeigt die gleichen Metallierungseigenschaften wie **2** (Gl. 2). In Pentan läßt sich das o-Lithiobenzyl-dimethylphosphin **14** als blaßgelbes Pulver in Substanz isolieren.

Für die gewählten Reaktionszeiten ist eine Umlagerung der o-Lithio- in die α-Lithiomethylverbindung nicht zu erwarten, wie das von PETERSON [18] für das o-Lithiophenyl-dimethylphosphin nachgewiesen wurde.

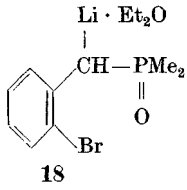
Mit CO_2, $HgBr_2$ und $ClSnPh_3$ zeigt **14** die üblichen Reaktionen (Gl. 6). Mit $HgBr_2$ tritt bereits bei $-30\,°C$ zum großen Teil Reduktion zu Hg° ein.



(6)

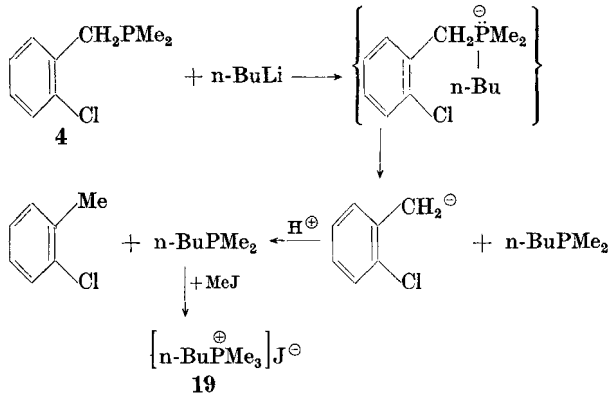
Über die komplexchemischen Eigenschaften von **14** wird an anderer Stelle berichtet.

Erwartungsgemäß führt die Metallierung des Phosphinoxids **6** infolge einer Erhöhung der Acidität der CH_2-Protonen zu einer Umpolung der o- in die α-Metallierung, wobei **18** als hellgelbes Etherat anfällt.



Im Gegensatz zum Phosphin **1** verläuft die Reaktion von n-BuLi mit o-Chlorbenzyldimethylphosphin (**4**), hergestellt analog **5** und mit MeJ derivatisiert, unter nucleophilem Angriff der metallorganischen Base am Phosphor. In Anlehnung an Arbeiten von KYBA [19, 20] ist wahrscheinlich zunächst ein hypervalentes Anion gemäß Gl. (7) zu formulieren, von dem sich das o-Chlorbenzylanion als stabilste

Abgangsgruppe löst.



(7)

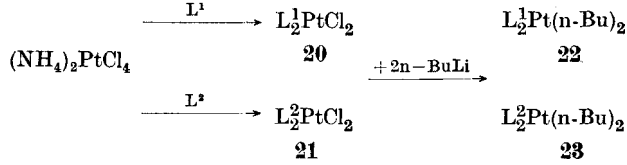
Nach Hydrolyse der Reaktionsmischung mit sauerstofffreier, verdünnter Salzsäure wird in der etherischen Phase das entstandene o-Chlortoluol gaschromatographisch und das n-Butyldimethylphosphin als Methoiodid **19** nachgewiesen. Neben den analytischen Daten ist **19** durch sein ^{1}H-NMR-Spektrum eindeutig charakterisiert ($CDCl_3$; HMDS int.):

$\delta_{Me(CH_3)_3}$ = 0,89 ppm(t), ^2J(HH) = 6,1 Hz
$\delta_{Me(CH_3)_3}$ = 1,46 ppm(m)
δ_{PMe} = 2,13 ppm(d), ^2J(PH) = 13,9 Hz.

Integration weist die entsprechenden Protonenverhältnisse aus; aromatische Protonen treten nicht auf.

Durch Komplexbildung können die Metallierungsreaktionen an den Benzylphosphinen in eine andere Richtung gelenkt werden. Bisher wurden die Platin-Komplexe von **1** und **2** mit ersten Umsetzungen in die Untersuchungen einbezogen. Die Komplexe **20** und **21** werden durch mehrstündiges Rühren der zweimolaren Menge der Liganden (L^1 = **1**, L^2 = **2**) mit $(NH_4)_2PtCl_4$ in Methanol hergestellt. Die Pt—P-Kopplung zeigt cis-Konfiguration an (NMR-Daten im experimentellen Teil).

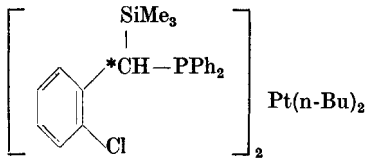
Erwartungsgemäß liefern sowohl **20** als auch **21** in Ether mit der doppeltmolaren Menge n-BuLi gemäß Gl. (8) zunächst unter Substitution des am Metall gebundenen Chlors die Bisphosphin-dibutyl-Platin(II)-Komplexe **22** und **23**, wobei die Konfiguration erhalten bleibt [21, 22].



(8)

Läßt man die 4-molare Menge n-BuLi in Ether auf **20** einwirken, rührt einige Zeit und hydrolysiert mit Wasser, so erhält man **22**. Die zunächst erfolgte α-Metallierung wird nachgewiesen, wenn man die Metallierungsmischung mir 2 Mol $ClSiMe_3$

umsetzt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des dabei nach entsprechender Aufarbeitung resultierenden Komplexes **24** zeigt 2 Signale für die Trimethylsilylgruppe und gleichfalls 2 für die Methylgruppen des Butylrestes.



24

Die Duplizität der Signale läßt sich damit erklären, daß im Fall einer α-Metallierung am Liganden ein asymmetrisches C-Atom entsteht und der Komplex somit als Diastereomerenpaar vorliegt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; gegen C_6H_6 = 7,28 ppm): δ_{SiMe_3} = 0,03 ppm, 0,12 ppm; $\delta_{CH_3(CH_2)_3}$ = 0,78 ppm, 0,84 ppm.

Die gleiche Umsetzung mit **21** läuft unter konformer o- und α-Metallierung ab. Die erhaltene Substanz enthält noch 1 Bromatom und im ^{31}P-NMR-Spektrum ($CDCl_3$; H_3PO_4 ext. = o) finden sich 2 Phosphorsignale bei δ = 17,7 und δ = 17,5 ppm.

Diese Versuche zeigen zunächst, daß durch Komplexbildung die α-Position gegenüber der o-Position etwas bevorzugt angegriffen wird. Andererseits konnte festgestellt werden, daß gegenüber den freien Liganden die Metallierungsgeschwindigkeiten in den Komplexen kleiner sind.

Experimentelles

Da ein Großteil der untersuchten Verbindungen extrem luftempfindlich ist, macht sich ein Arbeiten unter Argon [23] und mit ketyltrockenen Lösungsmitteln erforderlich. IR-Spektren: „UR 20", VEB Carl Zeiss Jena. NMR-Spektren: Varian „HA 100". Massenspektren: Varian „MAT CH-8". Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden im Fall luftsensitiver Substanzen im abgeschmolzenen Röhrchen bestimmt. Die Verbindungen **1**, **2**, **7**, **8** sind von uns bereits beschrieben.

Bis-[(o-Diphenylphosphinomethyl)phenyl]-quecksilber(II) **9**. Zu 3,44 g in Ether suspendiertem **8** klopft man bei −20°C 2,15 g $HgPh_2$. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 2 Stunden. Die entstandenen, reinweißen Nadeln werden abfiltriert, gut mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,2 g (93%); Fp. 243—246°C.

$C_{38}H_{22}HgP_2$ (750,79) P: 8,28 (ber. 8,25)%.

Das gelbe Filtrat wird mit CO_2 versetzt, anschließend mit verd. NaOH ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht abgetrennt und angesäuert. Die in Form weißer Nadeln anfallende Benzoesäure wird mittels Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum identifiziert.

Zur Umsetzung von **2** mit Lithiumdiisopropylamid. 0,4 g Diisopropylamin in 50 ml THF werden bei −40°C mit der äquimolaren Menge n-BuLi versetzt. Nachdem auf Raumtemperatur erwärmt wurde. gibt man 1,4 g **2** zu und läßt noch einige Zeit rühren. Die nahezu farblose Lösung wird auf zerstoßenes CO_2 gegossen. Es treten keine visuellen Veränderungen auf. Man schüttelt mit HCl_v aus, filtriert die etherische Phase über Na_2SO_4 ab und versetzt mit einem Überschuß MeJ. Das reinweiße Phosphoniumsalz wird abfiltriert, gut mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,3 g (66%); Fp. 188—189°C.

$C_{20}H_{19}BrJP$ (496,92) P: 6,18 (ber. 6,23); J: 25,56 (25,53)%.

o-Brombenzyl-diphenylphosphinoxid **3**. Methode A. Oxydation von **2** mit $KMnO_4$ in Aceton. Umkristallisieren aus MeOH/Ether.

Methode B. 21,6 g o-Brombenzylbromid werden in 80 ml Toluol unter Argon mit 18,1 g Ph_2POMe versetzt und 3 Stunden gekocht. Man hydrolysiert die erkaltete Lösung mit 10%iger $KHCO_3$-Lösung, wäscht mit Wasser und trocknet die organische Phase über Na_2SO_4. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels versetzt man mit Ether und kühlt. Das reinweiße Produkt wird abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 11 g (32%, nicht optimiert); Fp. 101—103 °C.

$C_{19}H_{16}BrOP$ (371,0) P: 8,69 (ber. 8,34); Br: 21,0 (21,5)%.

IR (KBr): $\nu_{P=O} = 1198\ cm^{-1}$.

^1H-NMR: $\delta_{P-CH_2} = 3{,}89$ ppm (in Aceton-d_5; HMDS int.); $= 3{,}58$ ppm (in C_6D_6; HMDS int.). $^2J(PH) = 13{,}9$ Hz.

Lithium-[(o-bromphenyl)-diphenylphosphinyl]-methanid **10**. 1,0 g **3** werden in Ether mit der gleichmolaren Menge n-BuLi versetzt und bei Raumtemperatur 1 Stunde gerührt. Die kräftig gelbe Lösung wird im Vakuum eingeengt und der Rückstand mit 30 ml n-Pentan versetzt, wobei sich **10** in Form tiefgelber Kristalle abscheidet. Man filtriert und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 0,9 g (89%); Fp. 105—110 °C.

$C_{19}H_{15}BrLiOP$ (376,93) P: 7,8 (ber. 8,16); Li: 1,7 (1,84)%.

[(o-Bromphenyl)-diphenylphosphinyl-trimethylsilyl]-methan **11**. 2,0 g **3** werden in 60 ml Ether mit n-BuLi metalliert und anschließend mit 0,6 g $ClSiMe_3$ in Ether tropfenweise versetzt, wobei sich die Lösung nach kurzer Zeit trübt. Man rührt noch 3 Stunden bei Raumtemperatur, filtriert über Kieselgur ab und engt das Filtrat ein. Man kristallisiert aus Ether/n-Hexan um und erhält weiße Kristalle. Ausbeute: 2,0 g (86,9%); Fp. 73—75 °C.

$C_{22}H_{24}BrOPSi$ (443,14) P: 7,08 (ber. 6,97); Br: 18,0 (18,0)%.

[(o-Bromphenyl)-diphenylphosphinyl]-essigsäure **12**. 2,0 g **3** werden wie oben metalliert und mit festem CO_2 umgesetzt. Das CO_2 wird unter exothermer Reaktion begierig aufgenommen, wobei ein voluminöser weißer Niederschlag entsteht. Man extrahiert mit NaOH/, wäscht die wäßrige Phase nochmals mit Ether und säuert an, wobei CO_2-Entwicklung auftritt. Auch beim Umkristallisieren tritt immer teilweise Decarboxylierung auf, so daß **12** mit etwa **3** verunreinigt ist. Harte, farblose Kristalle. Ausbeute: 1,2 g.

$C_{20}H_{16}BrO_3P$ (415,15) P: 7,14 (ber. 7,43); Br: 18,0 (19,19)%.

IR (KBr): $\nu_{P=O} = 1163\ cm^{-1}$; $\nu_{C=O} = 1731\ cm^{-1}$.

o-Brombenzyl-dimethylphosphin **5**. In Ether wird unter Eiskühlung aus 9,4 g Mg und 96 g o-Brombenzylbromid ein Grignard bereitet, zu dem 37,1 g $ClPMe_2$ in Ether getropft werden. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann kurz aufgekocht. Man zersetzt die Mischung mit 10%iger NH_4Cl-Lösung, trocknet die etherische Schicht über Na_2SO_4 und destilliert. Die wasserklare Flüssigkeit erinnert in ihrem Geruch stärker an o-Bromtoluol als an ein aliphatisches Phosphin. Ausbeute: 30,0 g (33,3%; nicht optimiert); $Kp_{10} = 123—125$ °C

$C_9H_{12}BrP$ (230,96) P: 13,1 (ber. 13,40); Br: 34,2 (34,59)%.

^1H-NMR (C_6D_6; HMDS int.): $\delta_{CH_2P} = 2{,}73$ ppm (s); $\delta_{PCH_3} = 0{,}83$ ppm (d); $^2J(PH) = 3{,}5$ Hz.

^1H-NMR ($CDCl_3$; HMDS int.): $\delta_{PCH_2} = 2{,}80$ ppm (s); $\delta_{PCH_3} = 0{,}93$ ppm (d); $^2J(PH) = 3{,}6$ Hz.

^{31}P-NMR (in Substanz; H_3PO_4 ext. = o): $\delta = -43{,}85$ ppm.

Phosphoniumsalz von **5**; **13**. 2,1 g **5** in 50 ml Ether werden mit einem geringen Überschuß MeJ versetzt. Unter leichter Erwärmung fällt das reinweiße o-Brombenzyl-trimethylphosphoniumjodid aus. Man filtriert ab, wäscht gut mit Ether und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 3,3 g (98%); Fp. 172—174 °C.

$C_{10}H_{15}BrJP$ (372,88) P: 8,55 (ber. 8,30); J: 34,0 (34,03)%.

^1H-NMR ($CDCl_3$; HMDS int.): $\delta_{PCH_2} = 4{,}92$ ppm (d); $^2J(PH) = 14{,}9$ Hz; $\delta_{PCH_3} = 2{,}87$ ppm (d); $^2J(PH) = 13{,}2$ Hz.

o-Lithiobenzyl-dimethylphosphin **14**. 2,2 g **5** werden in 60 ml n-Pentan gelöst und unter Rühren mit der äquimolaren Menge n-BuLi bei Raumtemperatur versetzt. Die hellgelbe Lösung

trübt sich nach wenigen Augenblicken. Es wird noch 1 Stunde gerührt, der cremefarbene Niederschlag abfiltriert, mit etwas Pentan gewaschen und getrocknet. Das blaßgelbe Pulver entzündet sich sofort an der Luft. Ausbeute: 1,3 g (86,6%).

$C_9H_{12}LiP$ (158,00) P: 19,7 (ber. 19,6); Li: 4,9 (4,39)%.

Lithium-(o-dimethylphosphinomethyl)-benzoat **15**. 2,8 g **5** werden in 60 ml Ether wie üblich metalliert. Die klare, gelbe Lösung wird auf zerstoßenes Trockeneis gegossen. Der entstehende cremefarbene Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. **15** kristallisiert mit einem Mol Ether. Ausbeute: 2,0 g (60%); Fp. 135—137°C.

$C_{14}H_{22}LiO_3P$ (276,08) P: 11,0 (ber. 11,21); Li: 3,0 (2,51)%.

[(o-Dimethylphosphinomethyl)-phenyl]-quecksilbermonobromid **16**. Eine Lösung von 1,9 g **14** in Ether tropft man bei —30°C zu einer gerührten Lösung von 4,35 g $HgBr_2$ in THF. Während sich am Boden Hg sammelt, fällt ein kreidefarbener Feststoff aus, der auf einer Fritte gesammelt, mit Ether/THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 1,0 g (19%); Fp. 110—114°C.

$C_9H_{12}BrHgP$ (431,55) P: 7,14 (ber. 7,17); Br: 17,95 (18,51)%.

(o-Triphenylstannylbenzyl)-dimethylphosphin **17**. Zu einer metallierten Lösung von 3,05 g **5** in Ether tropft man bei —30°C 5,0 g $ClSnPh_3$ in Ether, läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Die getrübte farblose Lösung wird mit sauerstofffreiem Wasser ausgeschüttelt, die etherische Phase über Na_2SO_4 abfiltriert und eingeengt. Nach Zugabe von 40 ml Petrolether und Kühlen resultieren weiße Kristalle, die abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 3,5 g (54%; nicht optimiert); Fp. 129—131°C.

$C_{27}H_{27}PSn$ (500,87) P: 5,4 (ber. 6,18); Sn: 24,0 (23,69)%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; HMDS int.): $\delta_{PCH_2} = 2{,}62$ ppm (s); $\delta_{PCH_3} = 0{,}60$ ppm (d); $^2J(PH) = 2{,}3$ Hz.

o-Brombenzyl-dimethylphosphinoxid **6**. 1,1 g **5** werden in 60 ml n-Pentan gelöst und über 4 Stunden ein schwacher Luftstrom durchgeleitet. Man engt etwas ein und trocknet die weiße Substanz zwischen Filterpapier. Ausbeute: 0,7 g (61%); Fp. 115—117°C.

$C_9H_{12}BrOP$ (246,96) P: 12,1 (ber. 12,54)%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; HMDS int.): $\delta_{PCH_2} = 3{,}33$ ppm (d); $^2J(PH) = 15{,}4$ Hz; $\delta_{PCH_3} = 1{,}14$ ppm (d); $^2J(PH) = 13{,}1$ Hz.

=IR (KBr): $\nu_{P=O} + 1141$ cm^{-1}

Lithium-[(o-bromphenyl)-dimethylphosphinyl]-methanid **18**. 0,8 g **6** werden in 40 ml Ether bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge n-BuLi versetzt und 30 min geschüttelt. Das als Etherat in Form eines hellgelben Pulvers anfallende **18** wird abfiltriert, mit wenig Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,65 g (61,9%).

$C_{13}H_{21}BrLiO_2P$ (326,97) P: 9,62 (ber. 9,47); Br: 25,1 (24,43); Li: 2,5 (2,2)%.

o-Chlorbenzyl-dimethylphosphin **4**. Aus 4,7 g Mg und 41 g o-Chlorbenzylbromid wird bei 0°C in Ether ein Grignard bereitet. Nach Zugabe von 19,6 g $ClPMe_2$ in Ether rührt man noch 1 Stunde bei Raumtemperatur, kocht kurz am Rückfluß und zersetzt die Reaktionsmischung mit 10%iger NH_4Cl-Lösung. Man trocknet die etherische Schicht über Na_2SO_4 und destilliert. Ausbeute: 18,5 g (50,4%; nicht optimiert); $Kp_1 = 84—87$°C.

$C_9H_{12}ClP$ (186,51) P: 16,9 (ber. 16,60); Cl: 18,8 (19,0)%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; HMDS int.): $\delta_{PCH_2} = 2{,}77$ ppm (s); $\delta_{PCH_3} = 0{,}91$ ppm (d); $^2J(PH) = 3{,}1$ Hz.

Phosphoniumsalz von **4**. 1,0 g **4** werden im Ether mit einem geringen Überschuß MeJ versetzt, über Nacht stehengelassen, abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,6 g (91%); Fp. 172—174°C.

$C_{10}H_{15}ClJP$ (328,43) P: 9,8 (ber. 9,43); J: 39,0 (38,63)%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; HMDS int.): $\delta_{PCH_2} = 4{,}28$ ppm (d); $^2J(PH) = 16{,}1$ Hz; $\delta_{PCH_3} = 2{,}22$ ppm (d); $^2J(PH) = 13{,}9$ Hz.

Umsetzung von **4** mit n-BuLi. 2,85 g **4** werden in 60 ml Ether bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge n-BuLi versetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine orangegelbe Lösung entsteht. Man hydrolysiert mit sauerstofffreiem Wasser, filtriert die etherische Phase über Na_2SO_4 ab und versetzt mit MeJ. Das isolierte Phosphoniumsalz **19** wird mehrmals aus Aceton/Ether umkristallisiert, bleibt jedoch cremefarben. Ausbeute: 3,85 g (97,2%); Fp. 136–138°C.

$C_7H_{18}JP$ (259,51) P: 11,9 (ber. 11,93); J: 47,1 (48,90)%.

In einem gleichlaufenden Ansatz läßt sich aus der Metallierungslösung durch Kühlen auf −20 bis −30°C das o-Chlorbenzyllithium in Form schöner, kanariengelber Kristalle isolieren, die nach analytischen Daten mit 2 Mol Ether kristallisieren. Nach Hydrolyse wird in der etherischen Phase das o-Chlortoluol gaschromatographisch identifiziert.

Bis-(o-Chlorbenzyl-diphenylphosphin)-Platin(II)-chlorid **20**. 13,0 g **1** werden in 75 ml Methanol mit 7,5 g $(NH_4)_2PtCl_4$ 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach filtriert man ab, wäscht in der angegebenen Reihenfolge mit H_2O, MeOH und Ether und trocknet die weiße Substanz anschließend im Vakuum. Ausbeute: 14,0 g (76%); Fp. 212°C.

$C_{38}H_{32}Cl_4P_2Pt$ (889,08) P: 6,92 (ber. 7,19); Cl: 15,1 (15,94/%.

Bis-(o-Brombenzyl-diphenylphosphin)-Platin(II)-chlorid **21**. 4,4 g **2** und 2,3 g $(NH_4)_2PtCl_4$ werden in 50 ml Methanol, wie oben beschrieben, zum reinweißen Komplex **21** umgesetzt. Ausbeute: 5,1 g (85%); Fp. 211–213°C.

$C_{38}H_{32}Br_2Cl_2P_2Pt$ (975,99) P: 6,1 (ber. 6,33); Pt: 19,1 (19,98)%.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$; H_3PO_4 ext. = o): δ = 12,26 ppm; ^1J(Pt—P) = 3,763 Hz.

Bis(o-Chlorbenzyl-diphenylphosphin)-dibutyl-Platin(II) **22**. 2,0 g **20** werden in 60 ml Ether bei −20°C mit der doppeltmolaren Menge n-BuLi versetzt und 2 Stunden gerührt, wobei man langsam auf Raumtemperatur kommen läßt. Man hydrolysiert mit Wasser, filtriert die organische Phase über Na_2SO_4 ab, engt ein und versetzt mit n-Pentan. Die cremefarbenen Kristalle werden abgesaugt, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,4 g (67%); Fp. 127°C.

$C_{46}H_{50}Cl_2P_2Pt$ (930,33) P: 6,9 (ber. 6,65); Cl: 7,32 (7,62)%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; HMDS int.): δ_{PCH_2} = 3,57 ppm (d); ^2J(PH) = 8 Hz; $\delta_{CH_3(CH_2)_3}$ = 0,65 ppm (t); ^2J(HH) = 6 Hz; $\delta_{CH_3(CH_2)_3}$ = 1,05 ppm (m).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$; H_3PO_4 ext. = o): δ = 17,50 ppm; ^1J(PtP) = 1,645 Hz.

Bis(o-Brombenzyl-diphenylphosphin)-dibutyl-Platin(II) **23**. 1,5 g **21** werden wie vorstehend mit der zweimolaren Menge n-BuLi umgesetzt. Ausbeute: 0,7 g (46,6%); Fp. 110–115°C.

$C_{46}H_{50}Br_2P_2Pt$ (1019,23) P: 6,01 (ber. 6,08); Pt: 18,6 (19,15); Br: 16,08 (15,68)%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; HMDS int.): δ_{PCH_2} = 3,72 ppm (d); ^2J(PH) = 9,2 Hz; $\delta_{CH_3(CH_2)_3}$ = 0,77 ppm (t); ^2J(HH) = 7 Hz; $\delta_{CH_3(CH_2)_3}$ = 1,17 ppm (m).

Bis[(o-Chlorphenyl-trimethylsilyl)-methyl-diphenylphosphin]-dibutyl-Platin-(II) **24**. 3,0 g **20** werden in Ether bei −20°C mit der viermolaren Menge n-BuLi versetzt. Man erwärmt auf Raumtemperatur, rührt weitere 2 Stunden, wobei eine orangegelbe, leicht trübe Lösung resultiert. Anschließend gibt man 0,8 g $ClSiMe_3$ zu, rührt nochmals mehrere Stunden, hydrolysiert dann mit Wasser und filtriert die etherische Phase über Na_2SO_4 ab. Nach Einengen fällt mit Methanol ein gelber Feststoff aus, der aus CH_2Cl_2/Pentan umkristallisiert wird. Ausbeute: 1,6 g (44,4%); Fp. 70–75°C.

$C_{52}H_{66}Cl_2P_2PtSi_2$ (1074,62) P: 6,26 (ber. 5,76); Cl: 6,69 (6,59)%.

Literatur

[1] H.-P. Abicht u. K. Issleib, Z. anorg. allg. Chem. **422**, 237 (1976).
[2] H.-P. Abicht u. K. Issleib, J. Organomet. Chem. **132**, 327 (1977).
[3] H.-P. Abicht u. K. Issleib, J. Organomet. Chem. **149**, 209 (1978).
[4] D. W. Slocum u. C. A. Jennings, J. Org. Chem. **41**, 3653 (1976).

[5] A. Streitwieser u. S. P. Ewig, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 190 (1975).
[6] F. Bernardi, I. G. Csizmadia, A. Mangini, H. B. Schlegel, M.-H. Whangbo u. S. Wolffe, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 2209 (1975).
[7] J. Fabian, P. Schönfeld u. R. Mayer, Phosphorus and Sulfur **2**, 151 (1976).
[8] J.-M. Lehn u. G. Wipff, Helv. Chim. Acta **60**, 1239 (1977).
[9] A. M. Aguiar, J. Giacin u. A. Mills, J. Org. Chem. **27**, 674, 1001 (1962).
[10] R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker u. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1272 (1966).
[11] G. Köbrich, Angew. Chem. **84**, 557 (1972).
[12] Übersicht: H.-P. Abicht u. K. Issleib, Z. Chem. **17**, 1 (1977).
[13] W. E. Parham, L. D. Jones u. Y. Sayed, J. Org. Chem. **40**, 2394 (1975).
[14] T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne u. M.-P. Simonnin, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 905.
[15] G. Schott u. K. Golz, Z. anorg. allg. Chem. **404**, 204 (1974).
[16] P. Sykes, Reaktionsaufklärung, Verlag Chemie/Physik, 1973.
[17] D. Seyferth, D. E. Welch u. K. J. Heeren, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 642 (1963); **86**, 1100 (1964).
[18] D. J. Peterson, Organomet. Chem. Rev. **A 7**, 295 (1972).
[19] E. P. Kyba, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 2554 (1975).
[20] E. P. Kyba, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 4805 (1976).
[21] J. Chatt u. B. L. Shaw, J. Chem. Soc. **1959**, 4020.
[22] G. Calvin u. G. E. Coates, J. Chem. Soc. **1960**, 2008.
[23] G. Thomas, Chemiker-Ztg. **85**, 567 (1961).

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1978.

Anschr. d. Verf.: Dr. H.-P. Abicht und Prof. Dr. K. Issleib, Sektion Chemie d. Univ., DDR-402 Halle/Saale, Weinbergweg 16