

Preliminary communication

CHEMIE POLYFUNKTIONELLER MOLEKÜLE

LXXXV*. DIE SYNTHESE VON TRIS(DIPHENYLPHOSPHINO)AMIN AM METALL UND AUF DIREKTEM WEGE

JOCHEN ELLERMANN* und WERNER WEND

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
 Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. November 1984)

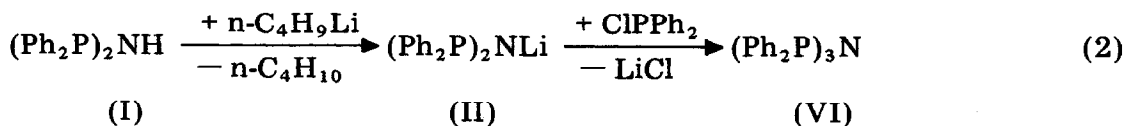
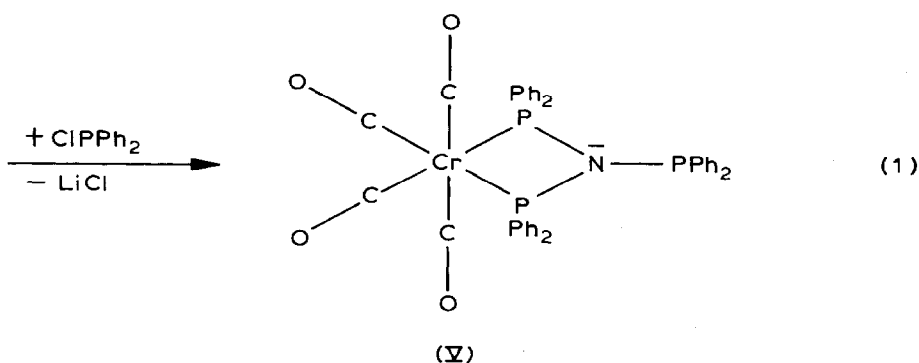
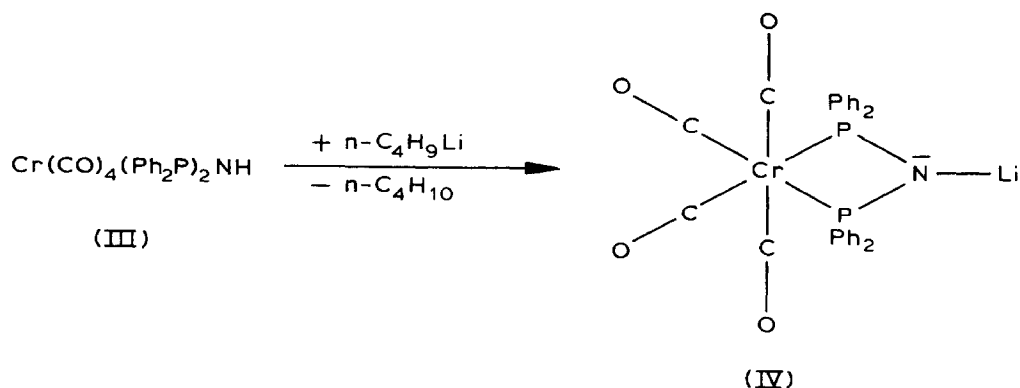
Summary

$\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{NH}$ (III) was lithiated at the nitrogen atom. The resulting product reacts in situ with $\text{ClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ to yield $\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (V), in which the new ligand, $\text{N}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (VI), is synthesized on the metal. The free ligand VI was also prepared by lithiation of $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{NH}$ (I) with *n*-butyllithium, followed by the reaction with $\text{ClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Bis(diphenylphosphino)amin, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{NH}$ (I) [2–5], reagiert mit *n*-Butyllithium zu $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{NLi}$ (II) [6–8], das auch in Substanz isolierbar ist [8]. In analoger Weise kann auch das metall-koordinierte I lithiiert werden. Setzt man hierzu *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{NH}$ (III) [5] mit *n*-Butyllithium in THF um, so erhält man entsprechend Gl. 1 den neuen Komplex IV. Dieser wird wegen seiner Feuchtigkeitsempfindlichkeit nicht isoliert und in Lösung sogleich mit Chlordiphenylphosphin zu V umgesetzt (Gl. 1). Auf diese Weise konnte Tris(diphenylphosphino)amin, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_3\text{N}$ (VI), erstmals am Metall synthetisiert und stabilisiert werden.

Schliesslich ist der freie Ligand VI auch auf direktem Wege durch Umsetzung von I mit *n*-Butyllithium [8] und anschliessender Phosphinylierung mit $\text{ClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in THF/*n*-Hexan zugänglich (Gl. 2).

*LXXXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.



In diesem Zusammenhang erscheint es bemerkenswert, dass Versuche zur Darstellung von VI bisher nur zu dem isomeren $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{N}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (VIa) [3,9] führten.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von VI zeigt erwartungsgemäss lediglich ein Singulett bei δ 59.22 ppm und unterscheidet sich hierin deutlich von dem isomeren VIa [3]. Für den Komplex V beobachtet man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Dublett der beiden koordinierten Phosphoratome (δ 126.67 ppm; $^2J(\text{P,P})$ 22.9 Hz) und ein Triplett des nichtkoordinierten Phosphors (δ 71.99 ppm; $^2J(\text{P,P})$ 22.9 Hz).

Das IR-Lösungsspektrum von VI deutet entsprechend nur einer (NP_3) -Valenzschwingungsbande (Tabelle 1) bei 835 cm^{-1} (E') auf eine mögliche lokale D_{3h} -Symmetrie des NP_3 -Gerüstes hin. Im Festzustand ist die Symmetrie des freien und koordinierten Liganden VI ganz offensichtlich erniedrigt (C_{3v} bzw. C_{2v} oder C_s). Demgemäss werden in den IR-Spektren 2–3 charakteristische $\nu(\text{NP}_3)$ -Banden zwischen 800 und 900 cm^{-1} beobachtet. Sie liegen im Erwartungsbereich für derartige Ligandensysteme [3,8]. Neben

diesen intensiven Absorptionen des NP_3 -Gerüsts werden für V noch zusätzlich die typischen Banden [10] des $\text{cis-P}_2\text{Cr(CO)}_4$ -Koordinationspolyeders gefunden (Tabelle 1). Sonst aber finden sich in den Schwingungsspektren von V und VI im Bereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ nur noch die substituentenabhängigen und substituentenunabhängigen Banden der $\text{P(C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen [8]. Die für VIa charakteristischen $\nu(\text{P=N})$ -Banden bei 1160 und 1150 cm^{-1} fehlen.

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR- UND RAMAN-BANDEN (cm^{-1}) ^a VON $\text{Cr(CO)}_4(\text{PPh}_2)_2\text{NPh}_2$ (V) UND $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{N}$ (VI)

Zuordnung	V			VI		
	IR		Raman fest	IR		Raman fest
	KBr	CH_2Cl_2		KBr	CH_2Cl_2	
$\nu(\text{CO})$	2008 st 1920 st 1900 sst 1870 sst	2000 st 1915 m-st 1886 sst	2010 s-m 1916 s-m 1874 s-m			
$\nu(\text{NP}_3)$	871 st	865 m	873 ss	870 s-m, Sch 840 sst 830 sst		846 s 833 s
$\delta(\text{CrCO})$	813 st 678 m-st 643 st	795 m 670 st 643 m-st 638 m-st	815 s 677 ss 650 s		835 m-st	
$\nu(\text{CrC})$	575 s	548 s	575 s 472 m-st 418 m-st			

^a Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln in N_2 -Atmosphäre ausgeführt.

cis-Tris(diphenylphosphino)amin-P,P'-tetracarbonylchrom(0) (V). Eine Lösung von 2.10 g (3.82 mmol) Bis(diphenylphosphino)amintetracarbonylchrom(0) (III) in 30 ml THF wird auf -78°C gekühlt und durch tropfenweisen Zusatz von 2.72 ml (3.82 mmol) n-Butyllithium in n-Hexan lithiiert. In die dabei entstehende gelbe Lösung gibt man bei -78°C langsam 0.71 ml (3.82 mmol) Chlordiphenylphosphin. Hierbei bildet sich ein gelber, voluminöser Niederschlag, der sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur wieder löst. Das gesamte Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand in möglichst wenig THF gelöst und mit n-Pentan gefällt. Eine erneute Umfällung aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$ liefert hellgelbes, analysenreines V. Die Substanz wird bei 100°C im Hochvakuum 2 h getrocknet; sie ist in CH_2Cl_2 , Aceton, Benzol und THF löslich. Ausbeute: 740 mg (26%). Schmp. 180°C (Zersetzung erst nach einiger Zeit). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 7.55 ppm (Mult., C_6H_5). MS (EI, 70 eV, Quellentemp. 150°C , Einlasstemp. 180°C ; bez. auf ^{52}Cr), m/e (Intensität), 733 [M] (2), 677 [$M - 2\text{ CO}$] (1), 649 [$M - 3\text{ CO}$] (2), 621 [$M - 4\text{ CO}$] (12),

569 $[N(PPh_2)_3]$ (2), 549 (12) als geringe Verunreinigung an III. V ist immer mit Spuren III verunreinigt, die sich auch an Hand des $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrums nachweisen liessen (δ 95.6 ppm; s), aber nicht abgetrennt werden konnten und analytisch nicht ins Gewicht fallen. Analyse. Gef.: C, 65.58; H, 4.26; N, 1.90. $C_{40}H_{30}CrNO_4P_3$ (733.61) ber.: C, 65.49; H, 4.12; N, 1.91%.

Tris(diphenylphosphino)amin (VI). Zu 2.31 g (6.00 mmol) $[(C_6H_5)_2P]_2NH$ (I) in 30 ml THF werden bei Raumtemperatur 3.75 ml (6.00 mmol) n-Butyllithium in n-Hexan zugetropft. Nach 20 min werden 1.11 ml (6.00 mmol) Chlordiphenylphosphin tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch noch weitere 30 min gerührt. Anschliessend wird das gesamte Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen, abfiltriert und solange eingeeengt, bis farbloses VI aus der Lösung ausfällt. Nochmaliges Umfällen des Niederschlags aus CH_2Cl_2 /n-Pentan ergibt analysenreines VI, welches in CH_2Cl_2 und THF gut löslich ist. Ausbeute: 270 mg (8%). Schmp. 180–225°C (Zers.). 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 7.28 ppm (Mult., C_6H_5). MS (EI, 70 eV, Quellentemp. 150°C, Einlasstemp. 130°C), m/e (Intensität), 569 $[M]$ (6), 384 $[M - PPh_2]$ (100), 183 $[PPh_2 - 2H]$ (28). Analyse. Gef.: C, 75.93; H, 5.30; N, 2.45. $C_{36}H_{30}NP_3$ (569.57) ber.: C, 75.91; H, 5.31; N, 2.46%.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, sowie der Hoechst AG Frankfurt/Main danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 J. Ellermann und A.A.M. Demuth, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 805.
- 2 D.F. Clemens und H.H. Sisler, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1222.
- 3 H. Nöth und L. Meinel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 225.
- 4 O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 869.
- 5 J. Ellermann und W.H. Gruber, *Z. Naturforsch. B*, 28 (1973) 310.
- 6 M. Lietz, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1977).
- 7 H. Schmidbaur, F.E. Wagner und A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 496.
- 8 J. Ellermann und M. Lietz, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 64.
- 9 H. Schmidbaur, S. Lauteschläger und F.H. Köhler, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) 173.
- 10 H. Gäbelein und J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.*, 156 (1978) 389.