

DIE STABILISIERUNG VON TRIS(AMINO)PHOSPHIN DURCH KOMPLEXBILDUNG

HEINRICH NÖTH*, HELGA REITH und VOLKER THORN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München 2
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. April 1978)

Summary

Ammonolysis of $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PCl}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) results in the formation of the complexes $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{P}(\text{NH}_2)_3$, stable at ambient temperature. IR data indicate that $\text{P}(\text{NH}_2)_3$, which is unstable in the free state under the same conditions, transfers about the same electron density to the metal atom as $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$. Other spectral data (NMR, mass spectra) are discussed.

Zusammenfassung

Die Ammonolyse von $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PCl}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) führt zu den bei Raumtemperatur stabilen Komplexen $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{P}(\text{NH}_2)_3$. IR-Daten legen nahe, dass der Ligand $\text{P}(\text{NH}_2)_3$, der im freien Zustand unter gleichen Bedingungen instabil ist, etwa dieselbe Elektronendichte auf die Metallatome M überträgt wie $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$. Weitere spektrale Daten (NMR, MS) werden diskutiert.

Einführung

Die Tris(amino)form der phosphorigen Säure, $\text{P}(\text{NH}_2)_3$, wurde zwar als Zwischenprodukt der vollständigen Ammonolyse von PCl_3 postuliert, in freier Form liess sie sich aber weder mit Sicherheit nachweisen noch eindeutig charakterisieren [1]. Sie fällt jedoch stabilisiert durch BH_3 bei der Umsetzung von $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ mit Ammoniak als $(\text{H}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ an [2], eine Verbindung, die mit $(\text{H}_2\text{N})_3\text{PO}$ [3] vergleichbar ist.

Komplexgebundene Organylphosphorhalogenide, etwa $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PR}_2\text{Cl}$ [4] werden von Aminen oder Ammoniak nicht vom Metallatom verdrängt; vielmehr solvolysiert die P–Cl-Bindung und man erhält Komplexe von Aminophosphinen [4,5]. Es schien daher aussichtsreich, PCl_3 -Komplexe der Ammonolyse zu unterwerfen, um komplexstabilisiertes $\text{P}(\text{NH}_2)_3$ darzustellen.

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE IR-BANDEN (cm^{-1}) UND CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN ($\delta(^{31}\text{P})$, $\delta(^1\text{H})$ in ppm) VON VERBINDUNGEN DES TYPUS $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{P}(\text{NH}_2)_3$ UND $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PCl}_3$

		$(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{P}(\text{NH}_2)_3$, M =			$(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PCl}_3$, M =		
		Cr	Mo	W	Cr	Mo	W
<i>NH-Banden</i>							
$\nu(\text{NH}_2)$		3410	3427	3435			
		3305	3340	3345			
$\delta(\text{NH}_2)$		1560	1544	1548			
<i>CO-Banden</i> ^a							
$\nu(\text{CO})$	$A_1(1)$	2064	2073	2071	2088		2094
	<i>B</i>	1955	1958	1951	2001		1993
	<i>E</i>	1938	1946	1937	1983		1981
	$A_1(2)$	1910	1917	1908	1952		1948
$\delta(\text{MCO})$	$A + 3E$	675	603	597			
		655	574	569			
$\nu(\text{MC})$	$2A_1 + E$	470	400	415			
			373	384			
$\delta(^{31}\text{P})^b$		117	97	72	188	152	95
$\delta(^1\text{H})^c$		-3.13					

^a $\nu(\text{CO})$ -Banden aufgenommen in Cyclohexan, $\delta(\text{CO})$ -Banden in KBr. $\nu(\text{NH}_2)$ wurden in Dioxan (M = Cr) gemessen, für M = Mo, W in KBr. ^b Standard 85 proz. H_3PO_4 ; THF-Lösungen von IIb, IIc. $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PCl}_3$ (M = Mo, w); IIa in DMF, $(\text{CO})_5\text{CrPCl}_3$ in C_6H_{12} . ^c Standard i. TMS, d_8 -THF-Lösung.

metrischen und antisymmetrischen PN_2 -Valenzschwingungen als mittelstarke Banden um 845 und 720 cm^{-1} beobachtet.

Wie ein Vergleich der IR-Spektren von II im CO-Valenzschwingungsbereich mit den analogen Komplexen $(\text{CO})_5\text{MP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ [8] lehrt, findet man für II in Cyclohexan-Lösung die einer lokalen C_{4v} -Symmetrie entsprechenden 4 CO-Banden. Bei den Tris(dimethylamino)phosphin-Komplexen wurden nur drei CO-Valenzbanden aufgefunden. Nach der Lage der $A_1(1)$ - und der *E*-Bande entspricht die σ/π -Donor-Akzeptor-Funktion von $\text{P}(\text{NH}_2)_3$ weitgehend jener von $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, d.h. der elektronenliefernde Effekt der Methylgruppen kommt kaum

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN VON IIa—IIc (aufgenommen bei 20°C , 70 eV , Varian CH 7); RELATIVE INTENSITÄTEN (%)

	$(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{P}(\text{NH}_2)_3$, M =		
	Cr	Mo	W
$(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{P}(\text{NH}_2)_3^+$	14	2	44
$(\text{CO})_4\text{M} \cdot \text{P}(\text{NH}_2)_3^+$	2	1	16
$(\text{CO})_3\text{M} \cdot \text{P}(\text{NH}_2)_3^+$	6	4	16
$(\text{CO})_2\text{M} \cdot \text{P}(\text{NH}_2)_3^+$	10	7	25
$(\text{CO})\text{M} \cdot \text{P}(\text{NH}_2)_3^+$	28	7	20
$\text{M} \cdot \text{P}(\text{NH}_2)_3^+$	77	46	100
$\text{M} \cdot \text{P}(\text{NH})\text{NH}_2^+$	44	27	23
MPN^+	16	12	16
M^+	42	8	3
CO^+	100	100	

zum Tragen; hieraus folgt, dass die PN_3 -Gruppierung das elektronische Geschehen dominiert.

Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen einen Gang, der anderen $(\text{CO})_5\text{MPX}_3$ -Komplexen entspricht. Bezogen auf die Ausgangsverbindungen ($\text{X} = \text{Cl}$) liegen die ^{31}P -NMR-Signale von II alle bei höherem Feld, wie man es für die im Vergleich mit $\text{X} = \text{Cl}$ weniger elektronegative NH_2 -Gruppe erwarten darf. Zugleich ändern sich die $\Delta(^{31}\text{P})$ -Werte gemäss $\text{M} = \text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$.

Folgerungen

$\text{P}(\text{NH}_2)_3$ lässt sich also nicht nur mit BH_3 , sondern auch mit Metallcarbonylresten stabilisieren. Durch die Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Phosphor wird dessen Elektrophile und damit die Neigung zur Kondensation unter NH_3 -Abspaltung stark reduziert. Die Verbindungen vom Typ II sollten daher Analogien zum chemischen Verhalten von $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ zeigen.

Experimentelles

Die Metallhexacarbonyle standen als Handelspräparate zur Verfügung. Alle Arbeiten wurden unter reinem N_2 und in wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt.

IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 325 IR-Spektrometer registriert, NMR-Spektren mit VARIAN A60A- und HA-100-Spektrometern. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Atlas CH7-Gerät. Die Proben wurden direkt vor der Ionenquelle verdampft.

Pentacarbonyl-tris(amino)phosphin-chrom(0)

Beispielhaft wird die Darstellung von $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NH}_2)_3$ beschrieben. Auf 8.5 g $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{PCl}_3$ [6], das mit wenig $\text{Cr}(\text{CO})_6$ verunreinigt war, kondensiert man ~ 100 ml flüssiges Ammoniak. Unter Rühren taut man auf und lässt überschüssiges NH_3 langsam in ~ 12 h (über Nacht) entweichen. Den gelblichen Rückstand nimmt man in ~ 50 ml Tetrahydrofuran (THF) auf und filtriert von unlöslichem NH_4Cl über eine G3-Fritte ab. Man wäscht mit kleinen Portionen THF bis zum Abfließen eines farblosen Filtrats. Das Unlösliche war NH_4Cl . Von den vereinten Filtraten verjagt man i. Vak. das Lösungsmittel und wäscht mit insgesamt 100 ml Pentan aus dem Rückstand $\text{Cr}(\text{CO})_6$ heraus. Zurück blieben 5.49 g (20 mmol, 78%) Rohprodukt, das noch 0.6% Cl^- enthielt. Mit 125 ml Cyclohexan wird $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NH}_2)_3$ eluiert. Nach Einengen auf ~ 5 ml liegt eine Suspension vor, aus der 2.73 g (39%, 10 mmol) analysenreines Produkt vom Schmp. $89\text{--}93^\circ\text{C}$, Wiederverfestigen $>95^\circ\text{C}$, abgetrennt wurden. Gef.: C, 22.27; H, 2.36; N, 15.14; Cr, 18.90; P, 11.59. $\text{C}_5\text{H}_6\text{CrN}_3\text{O}_5\text{P}$ (271.09) ber.: C, 22.15; H, 2.23; N, 15.50; Cr, 19.18; P, 11.43%.

Analog wurden erhalten aus $(\text{CO})_5\text{MoPCl}_3$ [7] $(\text{CO})_5\text{MoP}(\text{NH}_2)_3$ vom Schmp. $77\text{--}79^\circ\text{C}$ Zers. $\sim 90^\circ\text{C}$; Ausbeute 21%. Gef.: C, 19.99; H, 2.10; N, 13.00. $\text{C}_5\text{H}_6\text{MoN}_3\text{O}_5\text{P}$ (315.03) ber.: C, 19.06; H, 1.92; N, 13.34%.

$(\text{CO})_5\text{WP}(\text{NH}_2)_3$ entstand bei der Ammonolyse von $(\text{CO})_5\text{WPCl}_3$ [7], Schmp. $84\text{--}88^\circ\text{C}$ unter Zers.; Ausbeute 64%. Gef.: C, 15.09; H, 1.69; N, 10.37. $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_5\text{PW}$ (402.94) ber.: C, 14.90; H, 1.50; N, 10.43%.

Literatur

- 1 M. Becke-Goehring und J. Schulze, Chem. Ber., 91 (1968) 1188; J. Liebig und F. Wöhler, Lieb. Ann., 11 (1834) 139.
- 2 G. Kodama und R.W. Parry, J. Inorg. Nucl. Chem., 17 (1961) 125.
- 3 R. Klement und O. Koch, Chem. Ber., 87 (1954) 333.
- 4 G.M. Gray und C.S. Kraihanzel, J. Organometal. Chem., 146 (1978) 23.
- 5 O. Stelzer, G. Johannsen und E. Unger, Chem. Ber., 108 (1975) 1259.
- 6 W. Strohmeier und F.J. Mueller, Chem. Ber., 102 (1969) 3609.
- 7 D.J. Dahrensbourg und T.L. Brown, Inorg. Chem., 7 (1968) 959.
- 8 R.B. King und T.F. Korenowsky, Inorg. Chem., 10 (1971) 1188; R.B. King, Inorg. Nucl. Chem., Lett., 5 (1969) 905.