

## 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.

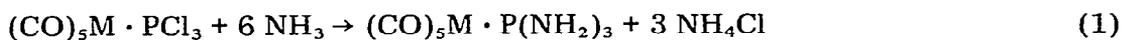
### Einführung

Die Tris(amino)form der phosphorigen Säure,  $\text{P}(\text{NH}_2)_3$ , wurde zwar als Zwischenprodukt der vollständigen Ammonolyse von  $\text{PCl}_3$  postuliert, in freier Form liess sie sich aber weder mit Sicherheit nachweisen noch eindeutig charakterisieren [1]. Sie fällt jedoch stabilisiert durch  $\text{BH}_3$  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,  $\text{PCl}_3$ -Komplexe der Ammonolyse zu unterwerfen, um komplexstabilisiertes  $\text{P}(\text{NH}_2)_3$  darzustellen.

## Darstellung von Tris(amino)phosphin-pentacarbonyl-Verbindungen der VI. Nebengruppe

Zur Darstellung von  $P(NH_2)_3$ -Komplexen bieten sich zwei Reaktionswege an: (a) die Tieftemperaturammonolyse von  $PCl_3$  oder  $PBr_3$  und Abfangen von  $P(NH_2)_3$  z.B. mit  $(CO)_5M \cdot THF$ , (b) die Ammonolyse von reaktiven Verbindungen  $(CO)_5M \cdot PX_3$ . Wir wählten den Weg b. Bereits die  $PCl_3$ -Komplexe [6,7] erwiesen sich als reaktiv genug, um gemäss Gl. 1 eine vollständige Ammonolyse zu erreichen.



(I)

(II)

(a, M = Cr; b, M = Mo; c, M = W)

Eine Verdrängung der Phosphorkomponente vom Metall durch den grossen  $NH_3$ -Überschuss, der bei der Ammonolyse anwesend war, findet nicht statt.

Die hellgelben Verbindungen lösen sich schlecht in Pentan, Hexan und Benzol, gut in Dimethylformamid, Dioxan und Tetrahydrofuran. Ihre Zusammensetzung folgt ausser aus den analytischen Daten eindeutig auch aus den spektroskopischen Untersuchungen. Die Verbindungen liessen sich bei  $10^{-3}$  Torr nicht sublimieren. Sie zersetzten sich beim Schmelzen, wobei die Schmelzen unter Gasentwicklung wieder erstarren\*.

### Spektroskopische Untersuchungen

In der Tabelle 1 sind einige charakteristische Banden der IR-Spektren sowie Daten der  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren aufgeführt.

Massenspektren (Tabelle 2) belegen, dass die Verbindungen II in der Gasphase monomer vorliegen. In allen Massenspektren war das Molekül-Ion zu erkennen, dessen Stabilität in der Reihe  $M = W > Cr \gg Mo$  stark abnimmt. Während jedoch bei IIa und IIb  $CO^+$  als Basispeak auftritt, ist er beim Wolfram-Komplex das Ion  $MP(NH_2)_3^+$ . Der Abbau aller drei Verbindungen II erfolgt unter  $CO$ -Abspaltung, wobei Fragmente  $(CO)_{5-n}MP(NH_2)_3^+$  für  $M = W$  stets mit höherer relativer Intensität als beim Molybdän beobachtet werden, d.h. dass obengenannte qualitative Stabilitätsargument gilt generell für die Fragmentierung unter  $CO$ -Verlust. Ausserdem geht aus den Massenspektren hervor, dass sich Neutralteilchen  $(CO)_{5-n}MP(NH_2)_3$  bei IIa und IIb besser stabilisieren als bei IIc; bei IIc übernimmt das metallhaltige Fragment bevorzugt die Ladung. Bei allen drei Verbindungen vom Typ II tritt das Ion  $MPN^+$  auf. Ionen des Typs  $M(CO)_5P(NH)NH_2^+$  und  $M(CO)_5P(NH_2)_2^+$  fanden sich mit relativen Intensitäten  $<1\%$ .

Die IR-Spektren bestätigen mit zwei IR-aktiven  $NH_2$ -Valenzschwingungen das Vorliegen von Amino-Gruppen. Ihre Lage spricht dafür, dass keine  $N-H \cdots O$ - oder  $N-H \cdots N$ -Brücken vorliegen. Derartige Brückenbindungen schliesst auch die Bandenform aus. Die Lagen der  $NH_2$ -Valenz- und der Deformationsschwingungen hängen von der Masse des Metallatoms ab. Bei IIa wurden (in Dioxan) die sym-

\* Dieses Verhalten deutet auf die Bildung mehrkerniger Komplexe mit  $P-NH-P$ -Brücken hin. Die Produkte der Zersetzung wurden bisher aber noch nicht charakterisiert.

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE IR-BANDEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) 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> <sup>a</sup>							
$\nu(\text{CO})$	$A_1(1)$	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					

<sup>a</sup>  $\nu(\text{CO})$ -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. <sup>b</sup> Standard 85 proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 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  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . <sup>c</sup> Standard i. TMS,  $d_8$ -THF-Lösung.

metrischen und antisymmetrischen  $\text{PN}_2$ -Valenzschwingungen als mittelstarke Banden um  $845$  und  $720 \text{ cm}^{-1}$  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  $\sigma/\pi$ -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  $20^\circ\text{C}$ , 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
$\text{MPN}^+$	16	12	16
$\text{M}^+$	42	8	3
$\text{CO}^+$	100	100	

zum Tragen; hieraus folgt, dass die  $\text{PN}_3$ -Gruppierung das elektronische Geschehen dominiert.

Die  $^{31}\text{P}$ -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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale von II alle bei höherem Feld, wie man es für die im Vergleich mit  $\text{X} = \text{Cl}$  weniger elektronegative  $\text{NH}_2$ -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  $\text{BH}_3$ , sondern auch mit Metallcarbonylresten stabilisieren. Durch die Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Phosphor wird dessen Elektrophile und damit die Neigung zur Kondensation unter  $\text{NH}_3$ -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  $\text{N}_2$  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  $\sim 100$  ml flüssiges Ammoniak. Unter Rühren taut man auf und lässt überschüssiges  $\text{NH}_3$  langsam in  $\sim 12$  h (über Nacht) entweichen. Den gelblichen Rückstand nimmt man in  $\sim 50$  ml Tetrahydrofuran (THF) auf und filtriert von unlöslichem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  über eine G3-Fritte ab. Man wäscht mit kleinen Portionen THF bis zum Ablauf eines farblosen Filtrats. Das Unlösliche war  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . 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%  $\text{Cl}^-$  enthielt. Mit 125 ml Cyclohexan wird  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NH}_2)_3$  eluiert. Nach Einengen auf  $\sim 5$  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.