

N.N.N-TRIS[PHOSPHINOMETHYLEN]AMINE
N.N.N'-TRIS[PHOSPHINOMETHYLEN]HYDRAZINE
N.N.N'.N'-TETRA[PHOSPHINOMETHYLEN]HYDRAZINE

G. Märkl* und G.Yu Jin

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

Summary: By reaction of hydroxymethylphosphines with ammonia and hydrazine the title compounds are obtained, which react as di-, tri- and tetradentate complex ligands.

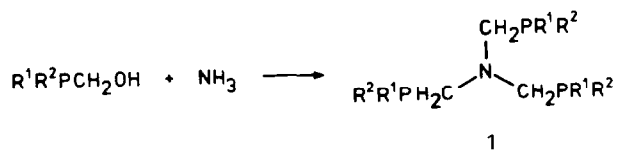
In der Literatur sind nur wenige tertiäre Phosphine [1-4] und tetrateritiäre Phosphine [5,6] und deren Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe [7] beschrieben:

MeC(CH₂PPh₂)₃ [1], PhP(CH₂PPh₂)₂ [2], PhP(CH₂CH₂PPh₂)₂ [3], N(CH₂CH₂PPh₂)₃ [4],
P(CH₂CH₂PPh₂)₃ [5], [(Ph₂PCH₂)₂NCH₂]₂ [6].

Während die Mehrzahl dieser Phosphine durch basenkatalysierte Addition von primären und sekundären Phosphinen an Vinylphosphine erhalten wird, berichten wir über die einfache Darstellung von tertiären und tetrateritiären Phosphinen durch Umsetzung von Monohydroxymethylphosphinen mit Ammoniak beziehungsweise Hydrazin.

N.N.N-Tris[phosphinomethylenamine 1 - Molybdäntricarbonylkomplexe 2,3

Durch die Umsetzung von Diaryl-hydroxymethyl-phosphinen und Alkyl-aryl-hydroxymethyl-phosphinen in Acetonitril mit überschüssigem methanolischen Ammoniak (12h bei Raumtemperatur, 7-8h bei 60 °C in der Druckflasche) erhält man die Tris[phosphino-methylenamine 1, die sich z.T. schon nach kurzer Zeit als ölige Produkte abscheiden, z.T. erst nach dem Abziehen des Solvens isoliert werden können:



1a, R¹=R²=C₆H₅; 1b, R¹=C₆H₅; R²= α-C₁₀H₇; 1c, R¹= C₆H₅; R²= CH₃.

Die eingesetzten Diaryl-hydroxymethyl-phosphine werden durch Umsetzung der Diaryl-phosphine mit Paraformaldehyd bei 100-120 °C dargestellt [7], die Alkyl-phenyl-hydroxymethyl-phosphine durch Alkylierung von Phenyl(bishydroxymethyl)phosphin, Überführung in das Phosphoniumhydroxid mit basischem Ionenaustauscher und thermische Umwandlung in die Alkyl-phenyl-hydroxymethyl-phosphine durch Abspaltung von CH₂O und Wasser im Vakuum bei 80 °C [8].

1a, farblose Nadeln (aus Acetonitril), Schmp. 117-119.5 °C; Ausb. 60.5%; ¹H-NMR (CDCl₃); CH₂: 3.77 (d), J_{PH} ≈ 3 Hz; C₆H₅: 6.83-7.50 (m).

1b, schwachgelbe Kristalle (aus n-Butanol); Schmp. ab 62 °C unter Zers.; Ausb. 57% (Ausb. Rohprodukt 92%); MS (FD); M⁺, m/e = 761 (70 eV); [M-P(C₆H₅)(α-C₁₀H₇)]⁺, 236 (100%).

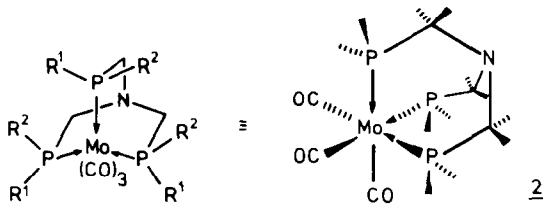
1c, farbloses Öl; Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel/Benzol (nach vorherigem Abziehen leichtflüchtiger Verunreinigungen bei 100 °C/10⁻⁴-10⁻⁵ Torr); Ausb. 94%; ¹H-NMR (CDCl₃); CH₃: 1.15 (d); 1.20 (d); J_{P,H} ≈ 3 Hz; CH₂: 3.17-3.51 (ABX-Systeme), C₆H₅: 6.85-7.65 (m).

Die Phosphine 1b und 1c sind Diastereomeregemische der R,R,R/S,S,S- und R,R,S/S,S,R-Enantiomerenpaare.

Komplexbildung von 1 mit Mo(CO)₆ zu 2 und 3

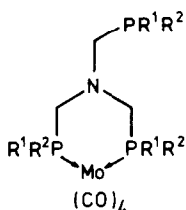
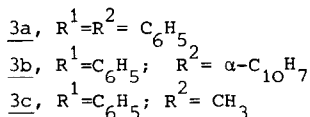
Die Triphosphine 1 reagieren in abs. Monoglyme unter Stickstoff mit einem Moläquivalent Mo(CO)₆ bei 95-100 °C (20-60h) zu den Mo(CO)₃-Komplexen 2 mit Bicyclo[2.2.2]octan-Struktur, sie reagieren als 3-zählige Liganden und besetzen 2 äquatoriale und 1 apicale Position am Metallatom.

2a fällt bereits aus der Reaktionslösung in der Hitze aus; farblose Kristalle (aus DMF), Schmp. 250 °C (Zers.); IR (KBr); ν(CO): 1930 (s), 1845 (s), 1825 cm⁻¹ (s); MS (70 eV; Mo⁹⁸); M⁺, m/e = 793 (30%); [M-CO]⁺, 765 (20%); [M-2CO]⁺, 737 (18%); [M-3CO]⁺, 709 (97%); [(C₆H₅)₂PH₃]⁺, 186 (100%):



2a, R¹=R²= C₆H₅; 2b, R¹= C₆H₅; R²= α-C₁₀H₇; 2c, R¹= C₆H₅; R²= CH₃.

Aus der Mutterlauge von 2a wird ein zweites Produkt isoliert, bei dem der Mo(CO)₄-Komplex 3a vorliegt, in dem das Triphosphin nur als zwei-zähliger Ligand reagiert hat:

3

3a, schwach gelbliche Nadeln (aus Acetonitril), Ausb. 30%; Schmp. 220 °C (Zers.); IR (KBr); $\nu(CO)$: 2055 (m), 1935 (s), 1890 (vs), 1880 cm^{-1} (w); MS (70 eV, FD, Mo^{98}); M^+ , $m/e = 821$; 3a lässt sich - allerdings nicht vollständig - durch Erhitzen in Monoglyme (20-24h, 95-100 °C) in 2a überführen, in höhersiedenden Solventien, z.B. Toluol, tritt teilweise Zersetzung ein.

2b, gelbe Kristalle (aus n-Butanol), Schmp. 235 °C (Zers.), Ausb. 21%; IR (KBr); $\nu(CO)$: 1930 (s); 1840 (s). Die Trennung des Komplexgemisches 2b/3b gelingt durch Extraktion von 3b mit heißem n-Butanol; 3b, grüngelbe Kristalle (aus n-Butanol), Schmp. 156-160 °C (Zers.), Ausb. 38%. IR (KBr): $\nu(CO)$: 2045 (m); 1920 (s); 1880 cm^{-1} (vs).

Aus dem Komplexgemisch 2c/3c (Reaktionszeit mit $Mo(CO)_6$ in CH_3CN 48h) lässt sich 3c mit siedendem CH_3CN extrahieren.

2c, schwach gelbe Kristalle (aus DMF/Ethanol), Schmp. 230 °C (Zers.), Ausb. 35%. IR (KBr); $\nu(CO)$: 1930 (s); 1830 cm^{-1} (s); 3c, gelbe Kristalle (aus CH_3CN), Schmp. 220 °C (Zers.), Ausb. 14%; IR (KBr); $\nu(CO)$: 2040 (w); 1920 (s); 1820 cm^{-1} (vs).

N.N.N'-Tris[phosphinomethylen]hydrazine 4, N.N.N'.N'-Tetra[phosphinomethylen]hydrazine 5 und ihre Nickel- und Molybdäncarbonyl-Komplexe

Diphenyl-hydroxymethyl-phosphin reagiert mit Hydrazinhydrat in siedendem Acetonitril (Rkt.zeit 3-4h) zum Triphosphin 4. Beim Erhitzen der Edukte in Substanz (120 °C/10h) bildet sich das N.N.N'.N'-Tetra[phosphinomethylen]hydrazin 5, das auch durch erneute Umsetzung von 4 mit Diphenyl-hydroxy-methyl-phosphin in siedendem DMF (14h) erhalten wird:

R = C₆H₅

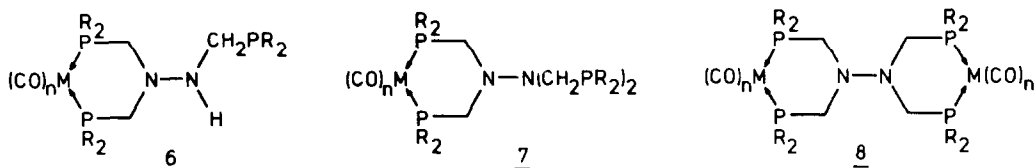
4, farbloses viskoses Öl, das beim Anreiben mit Methanol kristallisiert; farblose Kristalle (aus CH_3CN), Schmp. 94-97 °C, Ausb. 73%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); NHCH_2P : 3.45 (d), $J_{\text{PH}} = 3.24$ Hz; $\text{N}(\text{CH}_2\text{P}\leftarrow)_2$: 3.73 (d), $J_{\text{PH}} = 2.29$ Hz; NH : 3.18 (s); C_6H_5 : 7.19 - 7.52 (m).

5, farblose Kristalle, Schmp. 121-124 °C (aus CH_3CN), Ausb. 30 bzw. 49%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); $\text{N}(\text{CH}_2\text{P}\leftarrow)_2$: 3.70 (d), $J_{\text{PH}} \approx 2.5$ Hz; C_6H_5 : 6.77-7.33 (m).

Das Triphosphin 4 reagiert mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (Monoglyme, 30-55 °C, 14h) wie mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in siedendem Monoglyme (16h) zu den monocyclischen Komplexen 6, das Tetraphosphin 5 läßt sich - in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen - zu den einfachen und den zweifachen cyclischen Komplexen 7 bzw. 8 umsetzen:



a, $\text{M}=\text{Ni}$, $n=2$; b, $\text{M}=\text{Mo}$, $n=4$.

6a, gelbliche Kristalle (aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMF}$), Schmp. 175 °C (Zers.); Ausb. 53%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); $\text{N}(\text{CH}_2\text{P}\leftarrow)_2$: 3.20 (s); $\text{NHCH}_2\text{P}\leftarrow$: 2.63 (s); NH : 2.80; IR (KBr); $\nu(\text{CO})$: 1940 (s); 2000 cm^{-1} (s).

7a (Umsetzung von 5 mit 1 Moläquiv. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Monoglyme; hellgelbe Kristalle (aus CH_3CN), Schmp. 175 °C (Zers.); MS (70 eV); M^+ , $m/e = 938$ (27%); $[\text{M}-2\text{CO}]^+$, 882 (100%).

8a (Umsetzung von 5 mit 5 Moläquiv. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Monoglyme (30-60 °C, 14h); gelbliche Nadeln (aus CH_3CN , DMF), Schmp. 190 °C (Zers.), Ausb. 54%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); $\text{N}(\text{CH}_2\text{P}\leftarrow)_2$: 3.36 (breites Singulett); IR (KBr); $\nu(\text{CO})$: 1920 (s), 1945 (s), 2000 cm^{-1} (s).

8b (Umsetzung mit 2 Moläquiv. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Monoglyme bei 90 °C, 20h, hellgelbe Kristalle (aus DMF), Schmp. 240 °C (Zers.), Ausb. 25%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); $\text{N}(\text{CH}_2\text{P}\leftarrow)_2$: 3.90 (breites Singulett); IR (KBr); $\nu(\text{CO})$: 1940 (s), 1850 (s), 1830 cm^{-1} (s).

Die 6, 7 und 8 isomeren 7-Ring-Komplexe können auf Grund spektroskopischer Daten ausgeschlossen werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Hewertson, H.R. Watson, *J.Chem.Soc.* 1962, 1490. [2] L. Maier, *Helv.chim.Acta* 48, 1034 (1965). [3] R.B. King, P.N. Kapoor, *J.Amer.Chem.Soc.* 91, 5191 (1969); 93, 4158 (1971). [4] L. Sacconi, I. Bertini, *ibid.* 90, 5443 (1968). [5] R.B. King, W.F. Master, *ibid.* 99, 4000 (1977). [6] S.O. Grim, D.P. Shah, L.J. Matienzo, *Inorg.Chem.* 19, 2475 (1980). [7] H. Hellmann, O.Schumacher, *Angew.Chem.* 72, 211 (1960); *Liebigs Ann.Chem.* 659, 49 (1962). [8] G. Märkl, G.Yu Jin, Ch. Schoerner, *Tetrahedron Lett.* 1980, 1845.

(Received in Germany 24 December 1980)