

Tabelle 1. Farben, IR- [a] und Raman-Banden [b] in cm^{-1} von $(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]$, $n=1, 2, 3, 4$, und $(\text{TBA})_3[\text{Os}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]$, $n=2, 3, 4$.

Komplex	Farbe in Lsg.	ν_{CN}		$2\delta_{\text{NCS}}$ Ra	δ_{NCS} Ra	δ_{SCN} Ra	$\nu_{\text{CS(N)}}$		$\nu_{\text{CS(S)}}$		$\nu_{\text{M-N}}$		$\nu_{\text{M-S}}$	
		IR	Ra				IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
Ru, $n=1$	blaugrün	2110 sst	2118 m	948 s	475 m	431 s	817 s	825 m	698 ss	694 m	—	—	290 st, br	288 st, br
	blau-violett	2110 sst	2127 st	951 s	476 s	429 s	818 s	841 Sch 829 st	697 ss	696 m	312 s	309 Sch	291 st 278 st 272 st	286 st, br
Ru, $n=3$	rot-violett	2133 sst	2129 st	951 s	475 st	422 s	821 m	840 st 826 m	698 ss	693 m	317 m	302 m	298 st	284 st
	rot-violett	2128 sst	2145 sst	942 s	471 m	424 s	824 m	842 sst 826 Sch	—	700 s	337 st 327 sst 309 m	318 s 302 s	—	275 st
Os, $n=2$	gelb-orange	2114 sst	2119 m 2102 m	957 s	478 m	432 s	828 m	842 st	—	697 s	277 m	319 s 293 s	263 st 263 st	263 st
	gelb-orange	2124 sst	2125 st 2099 st	952 m	477 st	428 s	830 m	851 st 838 sst	—	696 s	281 st	315 s 291 m	260 st 260 st	266 st
Os, $n=4$	gelb	2132 sst	2130 st	954 m	476 st	427 s	829 st	853 sst	—	—	284 sst	315 m	256 s	265 st
		2117 sst	2112 st	2091 st				836 st				281 st		243 m

[a] Preßlinge (ca. 7 mg Komplex in 2 g RbI) bei 10 K; Beckman IR-9/11.

[b] Preßlinge (1 mg Komplex in 50 mg KBr) bei 77 K [6]; Cary 82. $\nu_{\text{CS(N)}}$ = N-gebunden, $\nu_{\text{CS(S)}}$ = S-gebunden, δ_{NCS} = N-gebunden, δ_{SCN} = S-gebunden.

Die Zuordnung der einzelnen Spezies stützt sich in Übereinstimmung mit Literaturdaten^[5] vorwiegend auf die Intensitätsverhältnisse der $\nu_{\text{CS(N)}}$, $\nu_{\text{CS(S)}}$, δ_{NCS} , δ_{SCN} , $\nu_{\text{M-N}}$ und $\nu_{\text{M-S}}$ -Schwingungen (Tabelle 1). Die Interpretation der Schwingungsspektren ist schwierig, weil es sich bei den Komplexen mit $n=2, 3, 4$ vermutlich um Gemische der beiden stereoisomeren Formen handelt.

Arbeitsvorschrift:

$(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]$, $n=1, 2, 3, 4$ bzw.
 $(\text{TBA})_3[\text{Os}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]$, $n=2, 3, 4$:

1 g $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ oder $\text{K}_2[\text{RuBr}_5(\text{OH})]$ und 3 g KSCN werden in 20 ml Wasser gelöst und 4 d bei Raumtemperatur belassen bzw. 0.5 g $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ oder $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ oder $\text{K}_2[\text{OsI}_6]$ und 6 g KSCN werden in 30 ml Wasser 18 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abzentrifugieren der in beiden Fällen in geringer Menge auftretenden Zersetzungspunkte werden die Lösungen bei 0°C im Hochvakuum eingedampft. Bei der Extraktion mit Ether/Alkohol (1:1) erhält man tiefblaue bzw. orangerote Lösungen der Komplexgemische, die nur wenig KSCN enthalten. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer werden die Rückstände in wenig Wasser gelöst und in kleinen Portionen der Hochspannungselektrophorese unterworfen^[4]. Die aus den ausgeschnittenen Zonen mit wenig eiskaltem Wasser eluierten Komplexe lassen sich mit einigen Tropfen einer 1 M (TBA)Br-Lösung als voluminöse Niederschläge fällen. Die Ausbeute liegt zwischen 25 und 60 mg für jeden der bindungsisomeren Komplexe.

Eingegangen am 8. November 1976 [Z 606]

CAS-Registry-Nummern:

$(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_1(\text{SCN})_5]$: 61202-48-0 /
 $(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{SCN})_4]$: 61202-50-4 /
 $(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_3(\text{SCN})_3]$: 61247-56-1 /
 $(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_4(\text{SCN})_2]$: 61202-52-6 /
 $(\text{TBA})_3[\text{Os}(\text{NCS})_2(\text{SCN})_4]$: 61202-54-8 /
 $(\text{TBA})_3[\text{Os}(\text{NCS})_3(\text{SCN})_3]$: 61202-56-0 /
 $(\text{TBA})_3[\text{Os}(\text{NCS})_4(\text{SCN})_2]$: 61202-58-2.

[1] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).

[2] H.-H. Schmidtke u. D. Garthoff, Helv. Chim. Acta 50, 1631 (1967); R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen u. W. N. Mills, Coord. Chem. Rev. 6, 407 (1971).

[3] S. Wajda u. K. Rachlewicz, Nukleonika 18, 407 (1973); Proc. III. Int. Symp. Specific Interactions between Molecules or Ions, Karpacz 1976, S. 551.

[4] W. Preetz, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 375 (1969); W. Preetz u. H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. 407, 1 (1974).

[5] J. Lewis, R. S. Nyholm u. P. W. Smith, J. Chem. Soc. 1961, 4590; A. Turco u. C. Pecile, Nature 191, 66 (1961); D. Forster u. D. M. L. Goodgame, Inorg. Chem. 4, 715 (1965); A. Sabatini u. I. Bertini, ibid. 4, 959, 1665 (1965); J. L. Burmeister u. F. Basolo, ibid. 3, 1587 (1964).

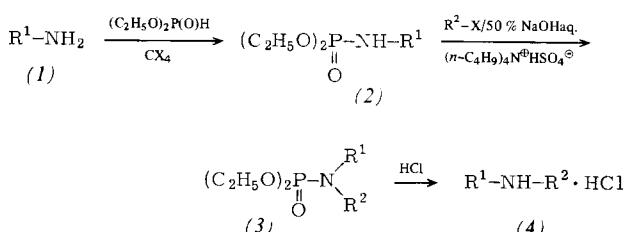
[6] H. Homborg u. W. Preetz, Spectrochim. Acta 32 A, 709 (1976).

Alkylierung von Diethyl-phosphoramiden – ein einfacher Weg von primären zu sekundären Aminen^[**]

Von Andrzej Zwierzak und Janina Brylikowska-Piotrowicz^[*]

Zur Umwandlung primärer in sekundäre Amine synthetisiert man gewöhnlich die entsprechenden Schiff-Basen und hydriert sie katalytisch. Verfahren zur direkten Alkylierung ergeben gewöhnlich Gemische von sekundären und tertiären Aminen oder benötigen teure und nicht leicht zugängliche Reagenzien.

Wir fanden, daß sich die aus primären Aminen (1) oder ihren Hydrochloriden mit hohen Ausbeuten darstellbaren^[1] Diethylester (2) der N-Alkyl- oder N-Arylphosphoramidsäuren unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse leicht alkylieren lassen. Allerdings ist das Verfahren auf primäre Alkylhalogenide als Alkylierungsmittel beschränkt. Mit sekundären Alkylhalogeniden überwiegen Eliminierungsreaktionen. Die schützende Diethoxyphosphoryl-Gruppe wird aus dem Alkylierungsprodukt (3) mit gasförmigem HCl in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur abgespalten^[2]. Tabelle 1 zeigt Beispiele und Ausbeuten.



[*] Prof. Dr. A. Zwierzak, Dipl.-Chem. J. Brylikowska-Piotrowicz Institute of Organic Chemistry, Technical University (Politechnika) Zwirki 36, PL-90-924 Lodz 40 (Polen)

[**] Organophosphorus Esters, Teil 12. – Teil 11: A. Zwierzak u. A. Sulewska, Synthesis, im Druck.

Tabelle 1. Ausbeuten und Eigenschaften der Verbindungen (3) und (4). Alle Ausbeuten beziehen sich auf rohes Produkt. Die rohen Verbindungen (3) erwiesen sich nach dem Trocknen bei 60°C/0.1 Torr als gaschromatographisch rein. Ihre ^{31}P -NMR-Spektren entsprachen den angegebenen Strukturen.

R ¹	R ²	(3) Ausb. [%]	(3) ^{31}P -NMR δ [ppm] gegen H_3PO_4	(4) Ausb. [%]	(4) Fp [°C] [d] (Lit.-Fp. [°C])	Lit.
a	C ₂ H ₅	CH ₃	85 [a]	-10.1	87	[f]
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	85 [b]	-10.0	94	223–224 (215–217)
c	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	67 [c]	-10.25	91	226–227 (223–224)
d	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	70 [c]	-10.3	88	195.5–196 (197)
e	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH—CH ₂	93 [c]	-9.75	90	180.5–181.5
f	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	97 [b]	-5.5	91	177.5 (176)
g	C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉	98.5 [c]	-6.25	85	114 (114)
h	C ₆ H ₅ —CH ₂	n-C ₄ H ₉	97.5 [c]	-10.25	99.5	242 (242)
i	C ₆ H ₅ —CH ₂	CH ₂ =CH—CH ₂	85.5 [c]	-9.75	97	[f]
j	Cyclo-C ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅ [e]	67 [b]	-9.6	81.5	181–182 (182)
k	Cyclo-C ₆ H ₁₁	n-C ₄ H ₉ [e]	35 [c]	-10.25	83	290 (290)

[a] 2 mol CH₃I pro mol (2).

[b] 2 mol Alkylbromid pro mol (2).

[c] 1.5 mol Alkylbromid pro mol (2).

[d] Rohes, über P₂O₅ im Vakuum getrocknetes Produkt.

[e] 10 Mol-% Katalysator, 6 h Reaktionszeit.

[f] Stark hygroskopisch. Struktur durch Elementaranalyse und ^1H -NMR-Spektrum bestätigt.

Arbeitsvorschrift

Ein Gemisch aus 0.05 mol (2)^[1], 0.075 bis 0.1 mol Alkylbromid, 30 ml Toluol, 25 ml 50proz. wäßriger NaOH und 0.85 g (= 5 Mol-%) Tetra-n-butylammonium-hydrogensulfat werden bei kräftigem Rühren 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man fügt 50 ml Toluol zu, trennt die organische Phase ab, wäscht sie mit 20 ml Wasser, trocknet sie mit MgSO₄ und dampft das Lösungsmittel im Vakuum ab. Rohes (3) hinterbleibt als Öl. Man löst dieses in Tetrahydrofuran [10 ml/2 g (3)], sättigt die Lösung mit gasförmigem HCl, läßt 12 h bei Raumtemperatur stehen, dampft das Lösungsmittel ab, verdünnt den Rückstand mit 15 ml Ether, kühlt, filtriert die sich ausscheidenden Kristalle [= (4)] ab, wäscht sie mit Ether und trocknet sie über P₂O₅.

Eingegangen am 26. November 1976 [Z 611]

- [1] A. Zwierzak, Synthesis 1975, 507.
- [2] A. Zwierzak u. K. Osowska, Angew. Chem. 88, 302 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 302 (1976).
- [3] O. Wallach, Justus Liebigs Ann. Chem. 214, 275 (1882).
- [4] K. N. Campbell, A. H. Sommers u. B. K. Campbell, J. Am. Chem. Soc. 66, 82 (1944).
- [5] C. A. Bischoff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30, 3178 (1897).
- [6] J. V. Braun u. R. Murjahn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 1202 (1926).
- [7] A. R. Surrey u. M. K. Rukwid, J. Am. Chem. Soc. 77, 3798 (1955).
- [8] A. N. Kost, A. P. Terent'ev u. G. A. Shvekhheimer, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1951, 150.
- [9] A. Skita u. G. Pfeil, Justus Liebigs Ann. Chem. 485, 152 (1931).

p-Tolylketenyl als neuartiger dihapto-3-Elektronen-Ligand^[**]

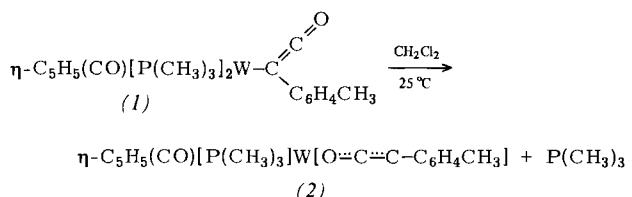
Von Fritz R. Kreißl, Peter Friedrich und Gottfried Huttner^[*]

Carbonyl(η -cyclopentadienyl)(p-tolylketenyl)bis(trimethylphosphan)wolfram (1)^[1], entstanden durch Umsetzung von Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(p-tolylcarbin)wolfram^[2] mit Trimethylphosphan, spaltet in Lösung bei Raumtemperatur rasch einen Phosphanliganden ab und bildet einen neuartigen, stabilen Ketenylkomplex (2).

[*] Dr. F. R. Kreißl [+], Dipl.-Chem. P. Friedrich, Doz. Dr. G. Huttner Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



(2) ist auch durch direkte Umsetzung von $\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ mit äquimolarer Menge $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ in Dichlormethan darstellbar; bei tiefen Temperaturen geht (2) unter Addition eines Phosphanmoleküls wieder in (1) über^[3].

Der Komplex (2) läßt sich in ziegelroten Kristallen ($\text{Fp}=138^\circ\text{C}$) isolieren, die in Dichlormethan gut, in Ether oder Pentan hingegen nicht löslich sind. Zusammensetzung und Struktur des Ketenderivats^[4] wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR- und ^1H -, ^{13}C , ^{31}P -NMR-Spektren sowie durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt im Carbonylbereich zwei Bänder für den CO-Liganden (1878 cm^{-1} , sst) und für die CO-Streckschwingung der Ketenygruppe (1684 cm^{-1} , st). – Im ^1H -NMR-Spektrum^[5] (CD_2Cl_2) finden sich vier Signale der relativen Intensitäten 4:5:3:9, die den Aryl- ($\delta=7.75$ und 7.38 ppm), Cyclopentadienyl- (5.81), Methyl- (2.35) und *P*-Methylprotonen (1.43) zuzuordnen sind. Die Signale bei 5.81 und 1.43 ppm sind infolge einer Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem Phosphorkern in Dubletts ($J=1.2$ bzw. 10.5 Hz) aufgespalten. – Das ^1H - ^{13}C -NMR-Spektrum^[6] (CD_2Cl_2) zeigt die zu erwartenden zehn Signale (chemische Verschiebungen rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2=54.2\text{ ppm}$; ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten [Hz]): W—CO (229.6 ; 7.4), CO-Keten (203.7), C-Keten (197.6 ; 5.9), C_6H_4 (138.6 , 138.4 , 130.2 , 126.7), C_5H_5 (93.3), CH_3 (21.9) und PCH_3 (21.6 ; 35.3). – Im ^{31}P -NMR-Spektrum^[6] findet man ein von Satelliten begleitetes Singulett bei -13.0 ppm mit $^1\text{J}({}^{183}\text{W}; {}^{31}\text{P})=405.9\text{ Hz}$.

Sämtliche spektroskopische Daten von (2) sind in Einklang mit dem Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse^[7] (Abb. 1).

Die Ketenygruppe, die in (1) als *monohapto*-1-Elektronen-Ligand σ -gebunden ist, stellt dem Metall in (2) zusätzlich zwei Elektronen der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung zur Verfügung; durch diese π -Wechselwirkung verkürzt sich der Abstand vom Metallatom zum σ -gebundenen Kohlenstoffatom von $227(2)\text{ pm}$ in (1) auf $197(3)\text{ pm}$ in (2). Die $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{C}=\text{O}$ -Bindungen verlängern sich von $124(3)$ bzw. $121(3)\text{ pm}$ in (1) auf $132(4)$