

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Phasentransfer-katalysierte Alkylierung von Diphenylphosphinamid – eine neue Synthese für primäre und sekundäre Amine^[**]

Von Andrzej Zwierzak und Iwona Podstawczyńska^[*]

Die breite Anwendbarkeit der Gabriel-Synthese für die Herstellung primärer Amine ist gut belegt. Eine generelle Alkylier-

rungsmethode für die Synthese sowohl primärer als auch sekundärer Amine gab es jedoch bisher nicht.

Wir haben jetzt gefunden, daß das gut zugängliche Diphenylphosphinamid (1)^[1] unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse selektiv mono- oder dialkyliert werden kann (Beispiele siehe Tabelle 1). Diphenyl-*N*-alkylphosphinamide (3), die durch selektive Monoalkylierung von (1) oder durch konventionelle Aminolyse von Diphenylphosphinsäurechlorid^[2] erhältlich sind, lassen sich unter ähnlichen Bedingungen wie bei den Dialkyl-*N*-alkylphosphoramiden beschrieben^[3] zu *N,N*-disubstituierten Diphenylphosphinamiden (5) oder (5') mit gleichen bzw. ungleichen Alkylsubstituenten alkylieren. Als Alkylierungsmittel eignen sich praktisch nur primäre Alkylhalogenide (2). Die säureempfindliche Diphenylphosphinoyl-Schutzgruppe kann von den Alkylierungsprodukten (3), (5) und (5') mit gasförmigem HCl in THF bei Raumtemperatur fast quantitativ abgespalten werden^[3].

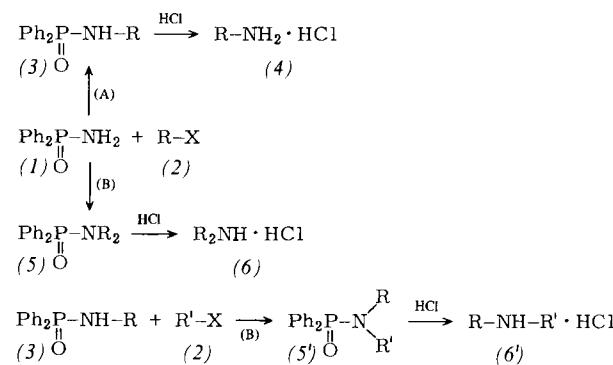


Tabelle 1. Substituierte Diphenylphosphinamide (3), (5) und (5') sowie Aminhydrochloride (4), (6) und (6'). Alle dargestellten Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und wurden durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

R	(3)		(4)		
	Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]	
a C ₂ H ₅	80	103–105	96	79–81	
b n-C ₃ H ₇	78	81.5–83	97	154–155	
c n-C ₄ H ₉	91	84–85.5	93	194	
d CH ₂ =CH—CH ₂	57	85–86.5	95	104–109	
e C ₆ H ₅ —CH ₂	45	92–94	96	243–244	
R	R'	(5), (5')		(6), (6')	
		Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]
f C ₂ H ₅		91	138–139.5	92	214–216
g n-C ₃ H ₇		85	46	95	273–274
h n-C ₄ H ₉		82 [a]	Öl [e]	97	282–284
i CH ₂ =CH—CH ₂		77	Öl	97	161–162
j C ₆ H ₅ —CH ₂		79 [a]	120.5–122	95	255
k C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	93 [b]	47–49	95	223–224
l C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	55 [c]	69–71	93	207–209
m C ₆ H ₅	CH ₃	96 [b]	115–117	94	119–122
n C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	92 [b]	103–105	96	172–174
o C ₆ H ₅	i-C ₄ H ₇	92 [b]	180–181.5	95	102–104
p C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ —CH ₂	91 [c]	177–179	95	195–197
q C ₆ H ₅	CH ₂ =CH—CH ₂	90 [c]	126–128.5	94	109.5–110
r cyclo-C ₆ H ₁₁	n-C ₄ H ₉	49 [d]	75–77	93	287–289
s cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₂ =CH—CH ₂	94 [d]	69–72.5	94	174.5–177
t cyclo-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅ —CH ₂	64 [d]	123–125	98	282–283

[a] 3 mol (2) pro mol (1). [b] 2 mol (2) pro mol (3). [c] 1 mol (2) pro mol (3). [d] 10 Mol-% Katalysator; Reaktionszeit 6 h. [e] Enthält laut ^{31}P -NMR-Spektrum 15 % (3c).

Die zweistufige Reaktion (1. Alkylierung, 2. Abspaltung der Schutzgruppe) eignet sich für die Synthese von Hydrochloriden primärer (4) und sekundärer Amine (6) oder (6'). Als Schutzgruppe für die Umwandlung von primären in sekundäre Amine ist die Diphenylphosphinoylgruppe der Diethoxyphosphorylgruppe überlegen^[3].

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

[+] Korrespondenzautor.

[**] Organophosphorsäureester, 14. Mitteilung. – 13. Mitteilung: T. Gajda, A. Zwierzak, Synthesis 1977, im Druck.

Arbeitsvorschriften

Monoalkylierung von Diphenylphosphinamid (1) (Verfahren (A)): Eine Lösung von 0.02 mol Alkylbromid (2) in 15 ml Benzol wird während 1.5 h in eine stark gerührte, siedende Mischung von 0.02 mol (1), 50 ml 50proz. wässriger NaOH, 50 ml Benzol und 0.34 g (= 5 Mol-%) Tetra-*n*-butylammoniumhydrogensulfat getropft. Man röhrt die siedende Mischung noch 1.5 h, setzt 50 ml Benzol zu, trennt die organische Schicht ab, wäscht sie mit Wasser (3 × 30 ml), trocknet sie und dampft sie im Vakuum ein. Beim Abkühlen kristallisiert rohes (3) aus; durch Umkristallisieren (Benzol/Hexan) kann es analytisch rein erhalten werden.

Dialkylierung von (1) (Verfahren (B)): Eine Mischung von 0.02 mol (1), 0.08 mol Alkylbromid (2), 50 ml Toluol, 50 ml 50proz. wässriger NaOH und 0.34 g (= 5 Mol-%) Tetra-*n*-butylammoniumhydrogensulfat wird unter kräftigem Röhren 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 50 ml Toluol und Aufarbeiten wie beim Verfahren (A) erhält man rohes (5). Die gleiche Vorschrift wird zur Alkylierung von Diphenyl-*N*-alkylphosphinamiden (3) angewendet. Nach Aussagen der NMR-Spektren enthalten rohes (5) und (5') keine nennenswerten Verunreinigungen.

Eingegangen am 4. Juli 1977 [Z 781]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 5994-87-6 / (2), R = C₂H₅: 74-96-4 / (2), R = *n*-C₃H₇: 106-94-5 / (2), R = *n*-C₄H₉: 109-65-9 / (2), R = CH₂=CH-CH₂: 106-95-6 / (2), R = C₆H₅-CH₂: 100-39-0 / (2), R' = *i*-C₄H₉: 78-77-3 / (2), R' = CH₃: 74-83-9 / (2), R' = *i*-C₃H₇: 75-26-3 / (3a): 63528-17-6 / (3b): 6230-69-9 / (3c): 24625-67-0 / (3d): 63528-18-7 / (3e): 27127-08-8 / (3), R = C₆H₅: 6190-28-9 / (3), R = cyclo-C₆H₁₁: 6941-20-4 / (4a): 557-66-4 / (4b): 556-53-6 / (4c): 3858-78-4 / (4d): 10017-11-5 / (4e): 3287-99-8 / (5f): 56372-47-5 / (5g): 63528-19-8 / (5h): 63528-20-1 / (5i): 63528-21-2 / (5j): 27127-09-9 / (5k): 63528-22-3 / (5l): 63534-38-3 / (5'm): 63528-23-4 / (5'n): 56616-08-1 / (5'o): 63528-24-5 / (5'p): 27826-13-7 / (5'q): 63528-25-6 / (5'r): 63528-26-7 / (5's): 63528-27-8 / (5't): 63528-28-9 / (6f): 660-68-4 / (6g): 5326-84-1 / (6h): 6287-40-7 / (6i): 6147-66-6 / (6j): 20455-68-9 / (6'k): 36550-63-7 / (6'l): 63528-29-0 / (6'm): 2739-12-0 / (6'n): 4348-19-0 / (6'o): 23576-78-5 / (6'p): 2290-89-3 / (6'q): 31663-62-4 / (6'r): 61278-99-7 / (6's): 63528-30-3 / (6't): 16350-96-2.

[1] I. N. Zhmurova, I. Y. Voitsekhovskaya, A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. 29, 2083 (1959); T. Koizumi, P. Haake, J. Am. Chem. Soc. 95, 8073 (1973).

[2] D. A. Tyssee, L. P. Bausher, P. Haake, J. Am. Chem. Soc. 95, 8066 (1973).

[3] A. Zwierzak, J. Brylikowska-Piotrowicz, Angew. Chem. 89, 109 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 107 (1977).

Co₅(CO)₁₁(PR₂)₃, ein neuer Typ von Fünfkerncluster^{**}

Von Egbert Keller und Heinrich Vahrenkamp[†]

Die Umsetzung von Komplexen sekundärer Phosphane mit π -Allyl-Komplexen unter Eliminierung von Propen hat bisher zu phosphor-verbrückten Zwei- und Dreikernkomplexen mit Metall-Metall-Bindungen geführt^[1]. Wir versuchten jetzt, dieses Reaktionsschema zur Synthese einer Verbindung mit Co-Ni-Bindung auszunutzen. Durch Reaktion von η^3 -C₃H₅Co(CO)₃ mit (CO)₃Ni-PMe₂H erhielten wir dabei überraschend den fünfkernigen Cobaltcluster Co₅(CO)₁₁(PMe₂)₃ (1). Der Bildungsmechanismus dieses Produkts ist unklar, seine Entstehung entspricht jedoch unserer Erfahrung^[1], daß die Aggregation basenverbrückter Mehrkernkomplexe mit abnehmender Zahl terminaler Liganden steigt.

[†] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. E. Keller
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.

Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindung (1)^[2] konnten nur durch eine Kristallstrukturanalyse eindeutig bestimmt werden^[3]. Wie Abbildung 1 erkennen läßt, ist die Anordnung der Cobaltatome als eine kantenverbrückte trigonale Pyramide zu beschreiben. Darin sind die Co-Co-Bindungen im zentralen Co₃(CO)₆-Teil 2.41–2.47 Å, die phosphorverbrückten Bindungen zu den äußeren Cobaltatomen 2.76–2.81 Å und die unverbrückten Co-Co-Bindungen 2.89 und 2.92 Å lang. Der Nichtbindungs-Co…Co-Abstand beträgt 3.21 Å.

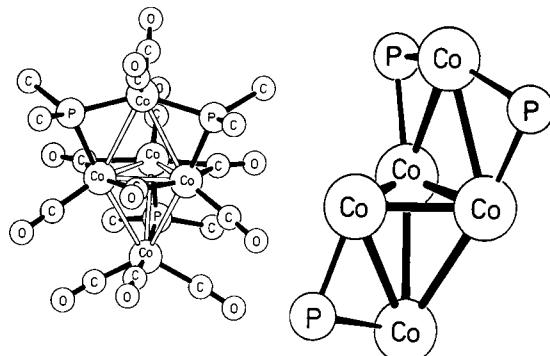
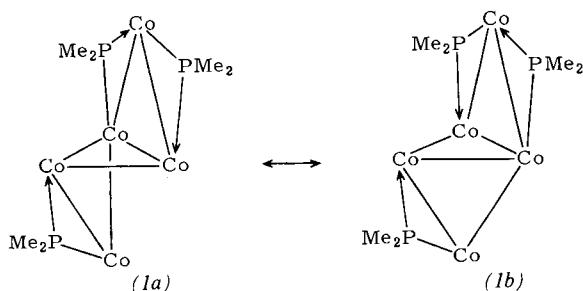


Abb. 1. Molekülstruktur (links) und Schweratomgerüst (rechts) von Co₅(CO)₁₁[P(CH₃)₂]₃ (1).

Struktur und Bindung von (1) sind in mehrfacher Hinsicht ungewöhnlich. Zum einen ist (1) der erste Lewisbasen-verbrückte Cluster mit mehr als vier Metallatomen^[4]. Weiterhin ist die Form der kantenverbrückten trigonalen Pyramide bei Fünfkernclustern neu, wo bisher die trigonale Bipyramide^[4, 5], die tetragonale Pyramide^[4, 6] und das Doppeldreieck^[7] beobachtet wurden. Und schließlich sind die Metall-Metall-Bindungen in (1) weder durch einfache Anwendung der 18-Elektronen-Regel noch der Skelettelektronenpaar-Methode^[8] zu erfassen. Ein einigermaßen akzeptables Bild bietet nur die Valenzbindungsschreibweise mit den beiden Resonanzformeln (1a) und (1b). Sie gibt allen Cobaltatomen Kryptonkonfiguration und ordnet den beiden unverbrückten Co-Co-Bindungen die Bindungsordnung 1/2 zu. Damit wird verständlich, daß diese beiden Bindungen deutlich länger als normale, nicht überbrückte Co-Co-Bindungen sind.



Die Struktur von (1) ist ein weiteres Beispiel dafür, daß Phosphorverbrückung zu ungewöhnlichen Mehrkernkomplex-Geometrien führt^[1, 9]. Eine Systematik dieser Geometrien bedarf aber noch des Auffindens weiterer Beispiele.

Arbeitsvorschrift

4.0 g (20 mmol) (CO)₃Ni-PMe₂H und 3.7 g (20 mmol) η^3 -C₃H₅Co(CO)₃ werden ohne Lösungsmittel 1 d gerührt, wobei 280 ml Gas (Propen, CO) entweichen. Das nach Abkondensieren von 1.9 g leichtflüchtiger Reaktionsprodukte (vorwiegend Ni(CO)₄) verbleibende hochviskose Öl wird mit 20 ml Benzol extrahiert und der Extrakt über eine (2 × 100 cm)-Kieselgel-Säule chromatographiert. Benzol/Hexan (1:4) eluiert zuerst eine noch nicht identifizierte tiefgrüne Substanz. Mit Benzol/