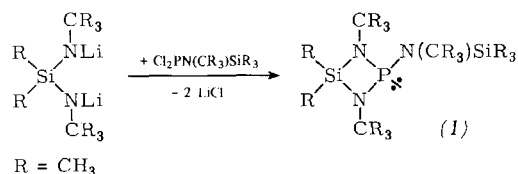


Synthese, Trennung und Charakterisierung eines Aminophosphan-Rotamerenpaares^[**]

Von Otto J. Scherer und Michael Püttmann^[*]

Führt man bei den Aminophosphanen^[1a] und -arsanen^[1b] $R_2El-NR'R^2$ ($El = P, As$) zusätzlich zu sterisch wirksamen Gruppen R zwei verschiedene sperrige Substituenten R^1, R^2 der Art $X(CH_3)_3$ ($X = C, Si, Ge$) ein, so läßt sich NMR-spektroskopisch in Lösung jeweils ein Rotamerenpaar nachweisen^[1], dessen Trennung aber bisher noch in keinem Fall gelang.

Durch Umsetzung mit einem N,N' -bismetallierten Diaminonilan



konnten wir ein cyclisches Aminophosphan-Derivat (*1*) synthetisieren, das wegen Rotationsbehinderung um die P-N-Bindung des dreifach koordinierten Phosphors ein Rotamerenpaar (*1a*)/(*1b*) bildet, welches jetzt erstmals getrennt und einzeln charakterisiert wurde^[2].

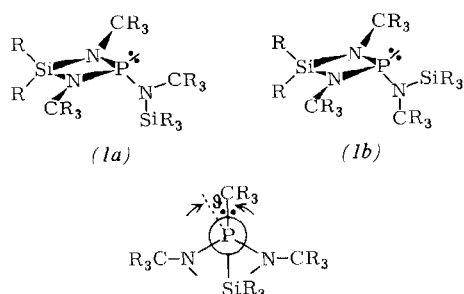


Tabelle 1. Physikalische und NMR-spektroskopische Daten des Aminophosphan-Rotamerenpaares (*1a*)/(*1b*).

	Fp [°C]	¹ H-NMR [a]					¹³ C- ¹ H ₂ -NMR [a]					³¹ P- ¹ H ₂ -NMR [a] δ
		δSiR ₂	δNCR _{3(r)}	δNCR _{3(e)}	δNSiR ₃	δNC _(e)	δNCC _(e)	δNC _(r)	δNCC _(r)	δNSiC _(e)	δNSiC _(r)	
(1a)	122 [b]	0.34 (s)	1.28 (s)	1.53 (d) ⁴ J(PH) = 1.1 Hz	0.50 (s)	57.2 (d) J(PNC) = 33.0 Hz	34.5 (d) J(PNCC) = 18.9 Hz	51.2 (d) J(PNC) = 13.6 Hz	32.8 (d) J(PNCC) = 5.7 Hz	7.3 (d) J(PNSiC) = 0.6 Hz	7.6 (d) J(PNSiC) = 5.1 Hz	142.2 6.2 (s) [c]
(1b)	97–100 [b]	0.35 (s) 0.27 (s) [c]	1.28 (s)	1.59 (s) ⁴ J(PH) = 3.9 Hz	0.48 (d) ⁴ J(PNC) = 3.7 Hz	60.3 (d) J(PNC) = 33.3 Hz	33.3 (d) J(PNCC) = 2.3 Hz	51.3 (d) J(PNC) = 14.7 Hz	32.7 (d) J(PNCC) = 5.9 Hz	7.5 (d) J(PNSiC) = 22.6 Hz	6.7 (d) J(PNSiC) = 4.8 Hz	125.4 –70 °C ² J(Si ₂ P) = 33.7 Hz 0.5 Hz

[a] Ca. 30proz. C₆D₆-Lösung; ¹H- und ¹³C-NMR: TMS int., ³¹P: 85% H₃PO₄ ext.; positives Vorzeichen bedeutet in allen Fällen Tieffeldverschiebung (bei *J* bleibt bis auf eine Ausnahme die Problematik des Vorzeichens unberücksichtigt); (r) = Gruppe am Ringstickstoffatom, (e) = Gruppe am exocyclischen Stickstoffatom, R = CH₃. [b] Aufheizgeschwindigkeit 5 °C/min, beginnend bei ca. 10 °C unterhalb der angegebenen Schmelztemperatur ((1a) isomerisiert dabei zu ca. 10%). [c] Das zu tieferem Feld verschobene Signal ordnen wir versuchsweise der zum „freien“ Elektronenpaar des Phosphors *cis*-ständigen SiCH₃-Gruppe zu.

Die Rotamere unterscheiden sich dadurch, daß bei (*1a*) die CR₃- (vgl. Newman-Projektion (*A*)), bei (*1b*) die SiR₃-Gruppe ekliptisch zum „freien“ Elektronenpaar des Phosphors angeordnet ist.

Bei der Synthese des 1,3,2,4-Diazaphosphasiletidins bildet sich zunächst überwiegend (*1a*) [(1a):(1b) ≈ 4:1]^[3], das bei

der Destillation in das thermodynamisch stabilere (*1b*) umgewandelt wird^[4]. Beide Rotamere sind in Ether, Pentan sowie Benzol sehr gut löslich, sie differieren deutlich im Schmelzpunkt und in einigen spektroskopischen Daten (Tabelle 1). Im Gegensatz zum ¹³C-NMR-Befund zeigt (*1a*) im ¹H-NMR-Spektrum selbst bei 200 MHz für die SiR₂-Gruppe des Ringes nur ein Signal (zufällige Äquivalenz). Die größten Abweichungen der δ-Werte von (*1a*) und (*1b*) findet man im ³¹P-NMR-Spektrum. Bei den an das exocyclische N-Atom gebundenen Gruppen ordnen wir der zum „freien“ Elektronenpaar des P-Atoms *cis*-ständigen (Diederwinkel^[5] bei (*1a*) 0°) die größere(n) Kopplungskonstante(n) zu (Tabelle 1). Die Kristallstrukturanalyse^[7] von (*1a*) bestätigt nun diese bei Aminophosphan-Rotameren bisher anhand von ¹H-^[6a], ¹³C-^[6b] und ²⁹Si-NMR-Befunden^[6c] vorgeschlagene Zuordnung. Bemerkenswert ist, daß der aus 13.6 und 14.7 Hz gemittelte Wert für J(PNC)_r von 14.15 Hz recht gut mit dem für einen Diederwinkel von 90° berechenbaren Wert^[8] von 14.65 Hz übereinstimmt.

Synthese von (*1a*)/(*1b*): Zu 6.97 g (50.7 mmol) PCl₃ in 60 ml Ether gibt man innerhalb 1.5 h bei –18 °C tropfenweise 50 mmol LiN(CR₃)SiR₃ (R = CH₃) in ca. 80 ml Ether/Hexan und rührt noch 1 h bei dieser Temperatur. Zum Zwischenprodukt Cl₂PN(CR₃)SiR₃^[9] werden bei Eis/Kochsalz-Kühlung 50 mmol R₂Si[N(*t*Bu)Li]₂ in ca. 110 ml Toluol/Hexan innerhalb 1 h getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur zieht man die Lösungsmittel ab, nimmt mit 50 ml Pentan auf, filtriert vom LiCl ab und entfernt das Pentan im Vakuum. Rohausbeute: 16.3 g (87%) eines zähen, dunkelrotbraunen Öls, das neben ca. 10% [ClPN*t*Bu]₂^[9] (*1a*) und (*1b*) im Verhältnis ≈ 4:1 enthält. (*1a*) läßt sich daraus durch fraktionierendes Umkristallisieren aus Acetonitril abtrennen. Zur Isolierung von (*1b*) wird dieses Rohöl mehrfach fraktionierend über eine 5cm-Vigreuxkolonne destilliert; die Fraktionen von 70–92 °C/10^{–3} Torr (Badtemp. 160–180 °C, sauberste Fraktion, 4.5 g) und 92–100 °C/10^{–3} Torr (Badtemp.

180–190 °C, 1.2 g) werden schließlich durch Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt.

Eingegangen am 8. Februar,
ergänzt am 18. Juni 1979 [Z 275]

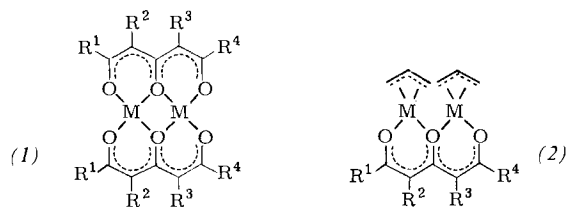
[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. M. Püttmann
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] a) R. H. Neilson, R. Chung-Yi Lee, A. H. Cowley, J. Am. Chem. Soc. 97, 5302 (1975); Inorg. Chem. 16, 1455 (1977); b) O. J. Scherer, W. Janssen, Chem. Ber. 103, 2784 (1970).

[2] Beide Rotamere wurden zusätzlich durch C.H.N-Analyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol) und Massenspektrum [18 eV: *m/e* = 375 (25%, *M*⁺ bei (*1a*) und 4% bei (*1b*)] identifiziert.

- [3] Setzt man $R_2Si(NCR_x)_2PCl$ mit $LiN(CR_x)_3SiR_x$, $R = CH_3$, 6 d bei Raumtemperatur um, so bilden sich die Rotamere (*1a*) und (*1b*) im Verhältnis $\approx 3:7$. Vgl. dazu die ausschließliche Bildung eines Rotamers bei der Umsetzung von $Cl_2Si(NSiR_x)_2PCl$ mit $LiN(CR_x)_3SiR_x$, $R = CH_3$: U. Klingebiel, P. Werner, A. Meller, Chem. Ber. 110, 2905 (1977).
- [4] Aus (*1a*) wurden beim Erwärmen in Toluol auf $80^\circ C$ nach 1 h ca. 10% und nach 3 h ca. 20% (*1b*) erhalten.
- [5] Bei (*1a*) ist der Diederwinkel θ als Winkel zwischen der Ebene aus den Atomen P, N_{exocycl.}, C und einer Ebene durch die Mitte des Ringes (mit R₂Si und P) definiert; (bei (*1b*)) wäre θ z. B. 0° .
- [6] Vgl. a) A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, W. R. Jackson, W. B. Jennings, J. Am. Chem. Soc. 90, 1085, 5206 (1970); b) M.-P. Simonnin, R. M. Lequan, F. W. Wehrli, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1204; c) E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, Angew. Chem. 88, 305 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 309 (1976).
- [7] Einige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] von (*1a*): $PN_{(e)}$ 171.7, $PN_{(r)}$ 173.7/174.2, $NSi_{(e)}$ 176.4, $NSi_{(r)}$ 173.1/173.3, $N_{(e)}C$ 152.7, $N_{(r)}C$ 147.9/148.0, $N_{(r)}Si_{(r)}$ 82.8, $N_{(e)}Si_{(r)}$ 83.4, $PN_{(r)}Si$ 94.6, $PN_{(e)}C$ 111.7, $PN_{(e)}Si$ 128.2, $CN_{(e)}Si$ 120.1, $Si_{(r)}PN_{(e)}SiC$ liegen in einer Ebene. (e) = exocyclisch, (r) = im Ring. Dr. C. Krüger, Mülheim, danken wir für die Kristallstrukturanalyse.
- [8] In Analogie zu [6b] wäre bei (*1b*) für J(PNC₂) bei einem Diederwinkel von ca. 180° ein negatives Vorzeichen anzunehmen, d. h. die Kopplungskonstante hat den Wert -3.7 Hz.
- [9] O. J. Scherer, P. Klusmann, Angew. Chem. 81, 743 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 752 (1969); N. Kuhn, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1975; vgl. auch [1a].



Im Folgenden berichten wir über die Synthese und Charakterisierung der Bis(η^3 -allylnickel)-1,3,5-triketonate (*3a-c*) sowie des 1,8-Bis(η^3 -allylnickeloxy)anthrachinons (*3d*), der ersten metallorganischen Verbindungen, die sehr wahrscheinlich eine Struktur vom Typ (2) haben^[5]. Zum Vergleich haben wir auch die Mono(η^3 -allylnickel)-1,3,5-triketonate (*4b, c*) sowie 1-(η^3 -Allylnickeloxy)-8-hydroxyanthrachinon (*4d*) synthetisiert.

In Anlehnung an die Synthese von η^3 -Allylnickelpentandionat^[4b] versuchten wir die Verbindungen (4) und (3) durch Umsetzung der Triketone (5) bzw. des 1,8-Dihydroxyanthrachinons mit Bis(η^3 -allyl)nickel im Molverhältnis 1:1 bzw. 1:2 darzustellen. Bei -30 bis 0°C in Ether entstanden jedoch stets nur die Mono(η^3 -allylnickel)-Derivate (4b, c) der Triketone bzw. 1-(η^3 -Allylnickeloxy)-8-hydroxyanthrachinon (4d) (siehe Tabelle 1, Methode A). Die Mono(η^3 -allylnickel)-1,3,5-triketonate (4b, c) ließen sich auch aus den Monothalliumtriketonaten^[7] und η^3 -Allylnickelbromid^[8] (siehe Tabelle 1, Methode B) darstellen^[9]. Die Synthese von Bis(η^3 -allylnickel)-1,3,5-triketonaten (3a-c) bzw. 1,8-Bis(η^3 -allylnickeloxy)anthrachinon (3d) gelang durch Umsetzung der Dithalliumsalse (6)^[7] mit η^3 -Allylnickelbromid in CH_2Cl_2 bei -50 bis -78°C .

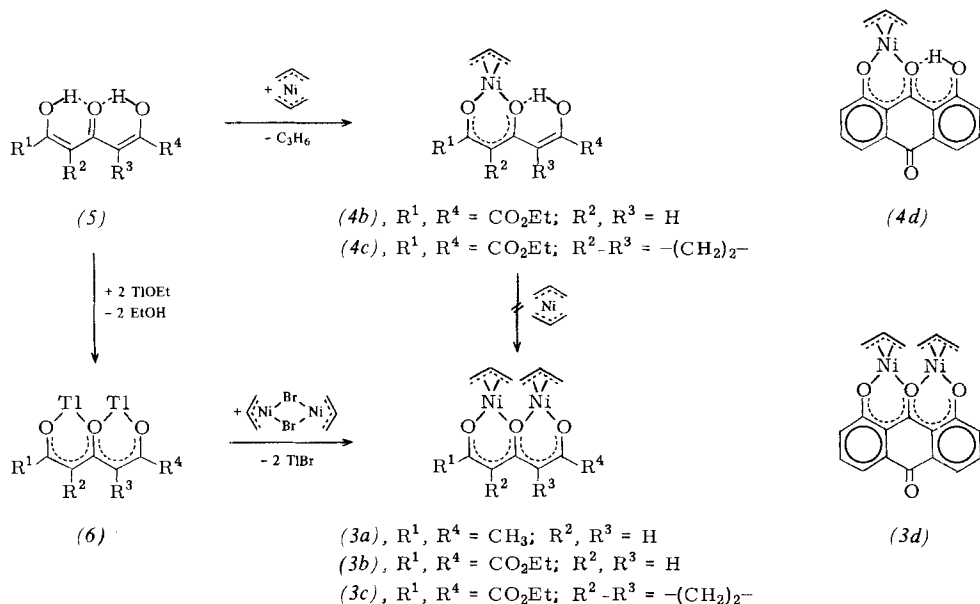
Durch Dekantieren bei -78°C lassen sich die in CH_2Cl_2 löslichen Verbindungen (*3a-d*) vom Thalliumbromid trennen und durch Abdampfen eines Teils des Lösungsmittels bei -78°C im Hochvakuum und Zugabe von Ether ausfällen. Die Verbindungen (*3a-d*) sind luft- und wärmeempfindlich: Die thermische Stabilität nimmt in der Reihe (*3d*) > (*3b*) \approx (*3c*) > (*3a*) ab.

Mono- und Bis(η^3 -allylnickel)-Derivate einiger 1,3,5-Triketone sowie des 1,8-Dihydroxyanthrachinons

Von *Borislav Bogdanović* und *Miguel Yus^[*]*

Die schon lange bekannten Mono- und Dimetall-Derivate von 1,3,5-Triketonen^[1] sind insbesondere im Zusammenhang mit ihren magnetischen Eigenschaften erneut untersucht worden^[2,3]. Nach Röntgen-Strukturuntersuchungen^[3] sind Metallatome in zweikernigen Komplexen dieses Typs (1) mit den Liganden annähernd koplanar und über die beiden mittleren Sauerstoffatome miteinander verbrückt.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Organometallpentandionate und ihre katalytischen Eigenschaften^[4] interessierten uns Verbindungen vom Typ (2), in denen zwei Metallatome in nächster Nachbarschaft zueinander fixiert sind und außerdem reaktive η^3 -Allylgruppen tragen.



[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Dr. M. Yus [******]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

[**] Neue Adresse: Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Oviedo (Spanien).

Die ^1H -NMR-Spektren der Bis(η^3 -allylnickel)-1,3,5-triketonate (*3a-c*) (Tabelle 1) zeigen neben den Signalen des jeweiligen Triketonatliganden die charakteristischen Signale der η^3 -Allylgruppen. Das ^1H -NMR-Spektrum von (*3b*), in