

5⁺: Braunroter Feststoff. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): (siehe Tabelle 1). ES-MS: *m/z* = 1951.3, 976.8 und 651.2 entsprechend **5⁺**, **5⁺H⁺** und **5⁺2H⁺**. UV/VIS (CH₂Cl₂), λ_{max} (nm, [ε]): 442 [2668]; 422 [2683]; 321 [96229]; 284 [159557]; 239 [120286].

6²⁺: Purpurfarbener Feststoff. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): (siehe Tabelle 1). (ES-MS): *m/z* = 1290.7 und 861.3 entsprechend **6²⁺** und **6²⁺H⁺**. UV/VIS (CH₂Cl₂), λ_{max} (nm, [ε]): 438 [5055]; 323 [97502]; 287 [151287]; 248 [151287].

7³⁺: Purpurfarbener Feststoff. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): (siehe Tabelle 1). ES-MS: *m/z* = 1070.5 entsprechend **7³⁺**. UV/VIS (CH₂Cl₂), λ_{max} (nm, [ε]): 444 [5870]; 325 [94147]; 284 [126626]; 247 [141444].

Eingegangen am 2. April 1993 [Z 5970]

- [1] H. L. Frisch, E. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789–3795.
- [2] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, 1971.
- [3] C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Bioorganic Chemistry Frontiers*, Vol. 2, Springer, Berlin, 1991, S. 195–248.
- [4] J. Y. Ortholand, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1402–1403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1394–1395; P. R. Aston, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vincent, D. J. Williams, *ibid.* **1989**, *101*, 1404–1408 bzw. **1989**, *28*, 1396–1399.
- [5] F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1628–1631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1619–1622; C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303–5311.
- [6] P. R. Ashton, A. S. Reeder, N. Spencer, J. F. Stoddart, persönliche Mitteilung. Wir danken Professor J. F. Stoddart, University of Birmingham, für die Zusendung von Manuskripten über seine neuesten Arbeiten.
- [7] D. M. Walba, *Graph Theory Topol. Chem. Colloq. Pap. Int. Conf.* **1987**.
- [8] F. Vögtle, I. Lüer, V. Balzani, N. Armarelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1367–1370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1333–1336.
- [9] C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 503–512.

Die Strukturen von Tris(8-dimethylamino-1-naphthyl)phosphan und Tris[2-(dimethylamino-methyl)phenyl]phosphan: der kristallographische Nachweis von siebenfach koordiniertem Phosphor

Von Claude Chuit, Robert J. P. Corriu*, Pascal Monforte, Catherine Reyé, Jean-Paul Declercq und Antoine Dubourg

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Anschluß an unsere Arbeiten über die Chemie hyperkoordinierter Siliciumverbindungen^[1] untersuchen wir nun die Fähigkeit von Phosphor, seine Koordinationszahl durch intramolekulare Koordination zu erweitern. Zu diesem Thema wurde überraschenderweise erst wenig publiziert^[4, 7]. Eine Ausnahme bilden lediglich Phosphorane, bei denen intramolekulare Koordination nachgewiesen wurde^[2–6]. Obwohl bereits Phosphane synthetisiert worden sind, bei denen die Anordnung einer N-Donorgruppe eine intramolekulare Chelatbildung ermöglicht^[8–13], wurde die Möglichkeit einer derartigen Wechselwirkung nur selten in Erwägung gezogen^[14]. Wir berichten nun über Synthese, strukturelle Charakterisierung und Reaktionsverhalten von Phosphanen, in denen eine Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphoratoms durch drei intramolekulare N-P-Donorbindungen vorliegt.

Das Phosphan **1** wurde in einer Ausbeute von 67% durch die Umsetzung von PBr₃ mit (8-Dimethylamino-1-naph-

thyl)lithium^[15] im Überschuß erhalten und massenspektrometrisch sowie NMR-spektroskopisch identifiziert. Im ¹H-NMR-Lösungsspektrum sind die drei NMe₂-Gruppen äquivalent: Die beiden Singulets gleicher Intensität sind zwei Sätzen diastereotoper Methylgruppen zuzuordnen, die auf eine Koordination der Stickstoffatome an das Phosphoratom zurückzuführen sind. Bei Temperaturerhöhung (90 °C, 250 MHz) bleibt das ¹H-NMR-Spektrum von **1** unverändert.



Den Beweis für die intramolekulare Koordination der drei NMe₂-Gruppen an das Phosphoratom lieferte eine Röntgenstrukturanalyse^[16]. Im Kristall haben die Moleküle **1** Schraubenform (Abb. 1) mit einer pseudo-dreizähligen Drehachse, während dem Triphenylphosphanmolekül jegliche Symmetrie fehlt^[17]. Die pyramidale Anordnung um das

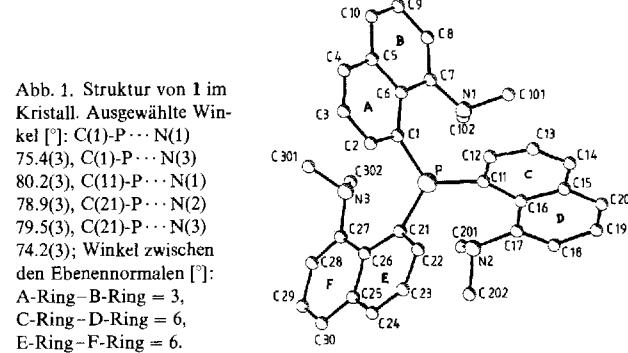


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Winkel [°]: C(1)-P … N(1) 75.4(3), C(1)-P … N(3) 80.2(3), C(11)-P … N(1) 78.9(3), C(21)-P … N(2) 79.5(3), C(21)-P … N(3) 74.2(3); Winkel zwischen den Ebenennormalen [°]: A-Ring–B-Ring = 3, C-Ring–D-Ring = 6, E-Ring–F-Ring = 6.

Phosphoratom bleibt mit C-P-C-Winkeln von 106.6(3), 107.2(3) und 107.8(3)° (Mittelwert 107.2(3)°) erhalten; in Triphenylphosphan beträgt der mittlere C-P-C-Winkel 103.44°. Die Stickstoff-Phosphor-Abstände (2.805, 2.844 und 2.853 Å) sind deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von N und P (3.4 Å)^[18], aber viel größer, als für eine kovalente N-P-Bindung zu erwarten (1.77 Å), so daß diese Bindungen als schwache koordinative Bindungen betrachtet werden können. Die Stickstoffatome koordinieren jeweils in *trans*-Stellung zu einer C-P-Bindung mit einem C-P-N-Winkel von 171.6°. Einige ausgewählte Torsionswinkel (Abb. 1) zeigen, daß die Naphthylgruppen annähernd planar bleiben.

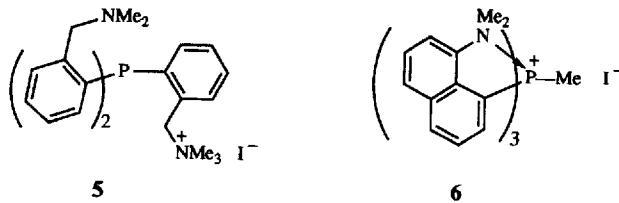
Es ist bemerkenswert, daß die durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärte Struktur des Silans **2**^[19] derjenigen von **1** entspricht, wobei das Wasserstoffatom am Silicium die Stelle des freien Elektronenpaares am Phosphor einnimmt. Die Bindungswinkel sind sehr ähnlich: Die C-Si-C-Winkel liegen zwischen 104.8(4) und 107.6(4)° (Mittelwert 105.7(4)°) und die Si-N-Abstände zwischen 2.876 und 2.928 Å.

Da die intramolekulare Koordination der NMe₂-Gruppen in **1** durch die starre 8-Dimethylamino-1-naphthyl-Gruppen erleichtert wird, wollten wir ein weiteres möglicherweise dreifach chelatisiertes Phosphan herstellen, bei dem der Koordinationsligand – 2-(Dimethylaminomethyl)phenyl – eine flexiblere Struktur aufweist^[20].

[*] Prof. Dr. R. J. P. Corriu, Dr. C. Chuit, P. Monforte, Dr. C. Reyé
Université de Montpellier II
Sciences et Techniques du Languedoc, URA 1097
Place Eugène Bataillon, case 007
F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)
Telefax: Int. +67143888
Prof. Dr. J.-P. Declercq
Université de Louvain-la-Neuve (Belgien)
Dr. A. Dubourg
Université de Montpellier I (Frankreich)

Das Phosphan **3** wurde durch Umsetzung von PBr_3 mit 2-(Dimethylaminomethyl)phenyllithium^[21] im Überschuß in einer Ausbeute von 65% hergestellt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das Signal der drei NMe_2 -Gruppen bei Raumtemperatur als scharfes Singulett. Die ^{31}P -chemische

terpretation wird durch die unterschiedliche Reaktivität von **1** und **3** gegenüber MeI untermauert. **3** reagiert schnell zum Ammoniumsalz **5**, während sich **1** sehr langsam zum Phosphoniumsalz **6** umsetzt.



Verschiebung liegt bei $\delta = -34$, sie ist gegenüber derjenigen von Triphenylphosphoran ($\delta = -6$)^[22] zu hohem Feld verschoben und spricht für eine Vergrößerung der Koordinationszahl des Phosphors. Diese wurde durch die Röntgenstrukturanalyse von **3**^[23] bestätigt, die die gleiche Schraubenform wie bei **1** (Abb. 2) erkennen lässt. Darüber

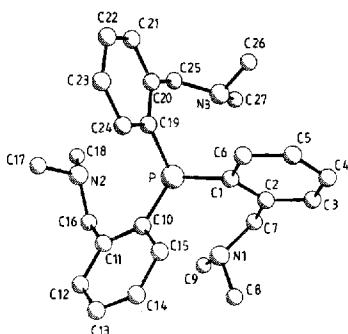


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Winkel [$^{\circ}$]: C(1)-P \cdots N(1) 72.9(3), C(1)-P \cdots N(3) 76.4(3), C(10)-P \cdots N(1) 78.6(2), C(19)-P \cdots N(2) 76.1(2), C(19)-P \cdots N(3) 72.5(3).

hinaus weist diese Struktur folgende wichtige Merkmale auf: 1. Der mittlere C-P-C-Winkel beträgt $100.7(5)^{\circ}$, verglichen mit $107.2(3)^{\circ}$ bei **1** und 103.44° in Triphenylphosphoran; die pyramidale Struktur bleibt also erhalten. 2. Die NMe_2 -Gruppen sind zum zentralen Phosphoratom hin gerichtet, in *trans*-Stellung zu einer C-P-Bindung mit N-P-C-Winkeln zwischen $171.2(3)^{\circ}$ und $173.1(3)^{\circ}$ (Mittelwert $172.1(9)^{\circ}$). Die N-P-Abstände (2.999, 3.010, 3.071 Å) sind geringfügig größer als im Phosphan **1**, aber immer noch kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von N und P (3.4 Å) und sprechen so für eine schwache Wechselwirkung. Die Struktur dieses Phosphans ähnelt außerdem denen des Germaniums **4a**^[24] und des Silans **4b**^[24].

Hervorzuheben ist, daß die Phosphane **1** und **3** im Kristall die gleiche Struktur haben, obwohl in **3** keinerlei sterische Gründe die NMe_2 -Donorgruppen dazu zwingen, mit dem Zentralatom Phosphor in Wechselwirkung zu treten. Die Flexibilität des 2-(Dimethylaminomethyl)phenyl-Liganden, verglichen mit der Starrheit der 8-Dimethylamino-1-naphthyl-Gruppe, erklärt warum a) die N-P-Abstände in **3** (2.999–3.071 Å) geringfügig größer sind als in **1** (2.805–2.853 Å) und b) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** das Signal der NMe_2 -Gruppen als scharfes Singulett auftritt, während die NMe_2 -Gruppen in **1** sogar bei hoher Temperatur (90°C , 250 MHz) zwei Singulets liefern. Dies weist darauf hin, daß das Phosphan **1** in Lösung seine intramolekulare Koordination beibehält, während bei **3** in Lösung ein Gleichgewicht zwischen offener und geschlossener Form vorliegt. Diese In-

terpretation wird durch die unterschiedliche Reaktivität von **1** und **3** gegenüber MeI untermauert. **3** reagiert schnell zum Ammoniumsalz **5**, während sich **1** sehr langsam zum Phosphoniumsalz **6** umsetzt.

Experimentelles

Alle Experimente wurden unter Stickstoff in Schlenk-Kolben und mit vorgekochten Lösungsmitteln durchgeführt.

1: 2.6 g (9.6 mmol) PBr_3 wurden bei -80°C unter Röhren tropfenweise zu einer Suspension von gelbem (8-Dimethylamino-1-naphthyl)lithium^[15] (6.4 g, 36 mmol) in Diethylether (80 mL) gegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wurde die abgekühlte gelbe Suspension langsam mit 100 mL einer 10proz. NaOH-Lösung versetzt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser, Aceton und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1.55 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol wurden 1.15 g (67%) reines **1** als gelbes Pulver erhalten: Schmp. 300–303 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.4$ (s, 3 H), 2.8 (s, 3 H), 7.7 (m, 6 H); $^{31}\text{P-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.07$, Kationen-FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol(NOBA)-Matrix): m/z 542 [$M + \text{H}$]⁺. Korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{P}$.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** konnten auf diesem Weg jedoch nicht erhalten werden. Wurde das Rohprodukt dagegen durch Filtrieren ohne Hydrolyse gewonnen, lieferte zweimaliges Umkristallisieren aus Ethanol gelbe, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1**. Unter diesen Bedingungen kristallisiert **1** mit einem Molekül HBr und einem Molekül EtOH. Schmp. 50–55 °C (unter Zersetzung). Korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{BrN}_3\text{OP}$.

3: 3.7 g (13.7 mmol) PBr_3 wurden bei -80°C unter Röhren tropfenweise zu einer Suspension von gelbem 2-(Dimethylaminomethyl)phenyllithium^[21] (7.29 g, 52 mmol) in Et_2O (200 mL) gegeben. Während der Zugabe wurde die Temperatur auf -80°C gehalten. Man ließ das Reaktionsgemisch sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzte es anschließend 2 h unter Rückfluß. Danach wurde die gelbe Suspension mit 150 mL einer 10proz. NaOH-Lösung versetzt. Der erhaltene farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton/Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Pulver wurde aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (1/1) umkristallisiert, die Ausbeute betrug 3.94 g (65%) 3 in Form weißer Kristalle: Schmp. 117–120 °C; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.05$ (s, 6 H), 3.55 (s, 2 H), 7.15 (m, 4 H); $^{31}\text{P-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -34$; Kationen-FAB-MS (NOBA-Matrix): m/z 434 [$M + \text{H}$]⁺; korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{P}$.

5: Ein Gemisch aus 0.52 g (1.2 mmol) **3**, 0.07 mL (1.2 mmol) Metillyiodid und 20 mL Toluol wurde in einer abgeschmolzenen Ampulle 3 h auf 100°C erwärmt. Anschließend wurde der gebildete weiße Niederschlag abfiltriert und mit Toluol und wasserfreiem Ether gewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus EtOH/Benzol wurden 0.427 g eines weißen Pulvers (62%) erhalten, das als **5** identifiziert wurde: Schmp. 210–213 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.1$ (s, 12 H), 3.2 (s, 9 H), 3.3 (s, 4 H), 5.1 (s, 2 H), 6.4–8.0 (m, 12 H); $^{31}\text{P-NMR}$ (250 MHz, D_2O): $\delta = -7.85$; Kationen-FAB-MS (NOBA-Matrix): m/z 448 ($M - \text{I}$)⁺; korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{IN}_3\text{P}$.

6: Ein Gemisch aus **1** (1 g, 1.84 mmol) und MeI (0.95 mL, 15 mmol) in 5 mL Toluol wurde in einer abgeschmolzenen Ampulle auf 100 °C erwärmt. Nach zehn Tagen wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert und zweimal aus EtOH/Benzol (1/3) umkristallisiert. Es wurden 0.402 g (32%) eines blaßgelben Pulvers erhalten, das als **6** identifiziert wurde: Schmp. 350 °C (unter Zersetzung); $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.8$ (s, 9H), 2.0 (s, 9H), 2.4 (d, $^2J(\text{P}, \text{H}) = 20$ Hz, 3H), 7.0–8.6 (m, 18H); $^{31}\text{P-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 12.26$; Kationen-FAB-MS (NOBA-Matrix): m/z 556 ($M - \text{I}$) $^+$; korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{IN}_3\text{P}$:

Eingegangen am 29. Januar,
veränderte Fassung am 23. Juni 1993 [Z 5839]

- [1] R. J. P. Corriu, J. C. Young, *Chem. Org. Silicon Comp.* 1989 **1989**, 1241; R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* 1989, **400**, 81; C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, J. C. Young, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1371.
- [2] K. P. John, R. Schmutzler, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1841, 2466; R. Krebs, R. Schmutzler, D. Schomburg, *Polyhedron* 1989, **8**, 731.
- [3] A. Munoz, G. Gence, M. Koenig, R. Wolf, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 1975, **280**, 395.
- [4] C. B. Cong, G. Gence, B. Garrigues, M. Koenig, A. Munoz, *Tetrahedron* 1979, **35**, 1825.
- [5] D. Robert, H. A. Gawad, J. G. Riess, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1987, 511.
- [6] D. K. Kennepohl, B. D. Santarsiero, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* 1990, **29**, 5081; D. K. Kennepohl, A. A. Pinkerton, Y. F. Lee, R. G. Cavell, *ibid.* 1990, **29**, 5088.
- [7] D. S. Milbrath, J. G. Vrkade, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, **99**, 6607.
- [8] G. Marr, T. Hunt, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1070.
- [9] T. B. Rauchfuss, F. T. Patino, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* 1975, **14**, 652.
- [10] L. Horner, G. Simons, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* 1983, **15**, 165.
- [11] L. Horner, G. Simons, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* 1984, **19**, 65.
- [12] G. K. Anderson, R. Kumar, *Inorg. Chem.* 1984, **23**, 4064.
- [13] G. P. C. M. Dekker, A. Buijs, C. J. Elsevier, K. VRIEZE, P. W. N. M. van Leeuwen, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, Y. F. Wang, C. H. Stam, *Organometallics* 1992, **11**, 1937.
- [14] G. P. Schiemenz, E. Papageorgiou, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* 1982, **13**, 41.
- [15] J. T. B. H. Jastrzebski, C. T. Knaap, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* 1983, **255**, 287.
- [16] a) Röntgenstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{P} \cdot \text{HBr} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $M_r = 668.64$, Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm. Huber-Diffraktometer, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Messung bei Raumtemperatur. Orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 17.415(4)$, $b = 25.584(4)$, $c = 15.101(2)$ Å, $V = 6728(2)$ Å 3 , $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.32$ g cm $^{-3}$; $F(000) = 2800$. Keine Absorptionskorrektur, $\mu = 2.5$ mm $^{-1}$ ($\lambda = 1.54178$ Å). $2\theta_{\text{max.}} = 135^\circ$, 6066 unabhängige Reflexe, davon 3438 mit $I \geq 3\sigma(I)$. Strukturaufklärung: MULTAN 80 + DIRIDIF. Verfeinerung mit SHELLX-76 (unter Verwendung von F) bis $R = 0.069$, $R_w = 0.064$. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57389, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* 1964, 3799.
- [18] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 1964, **68**, 441.
- [19] C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, M. Wong Chi Man, J. Lappaset, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] G. van Koten, J. C. Noltes, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* 1976, **118**, 183.
- [21] G. van Koten, A. J. Leusink, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* 1975, **84**, 117.
- [22] D. G. Gorenstein, D. O. Shah in *Phosphorus ^{31}P NMR. Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1984, S. 553.
- [23] Röntgenstrukturanalyse von **3**: $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{P}$, $M_r = 433.53$, Kristallgröße $0.5 \times 0.3 \times 0.2$ mm. Huber-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Messung bei Raumtemperatur. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 8.974(2)$, $b = 16.444(5)$, $c = 17.958(4)$ Å, $\beta = 102.69(2)^\circ$, $V = 2585(1)$ Å 3 , $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.11$ g cm $^{-3}$; $F(000) = 936$. Keine Absorptionskorrektur, $\mu = 0.13$ mm $^{-1}$ ($\lambda = 0.71069$ Å). $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$, 5073 unabhängige Reflexe, davon 2222 mit $I \geq 2.5\sigma(I)$. Strukturaufklärung: MULTAN 80 + DIRIDIF. Verfeinerung mit SHELLX-76 (unter Verwendung von F) bis $R = 0.057$, $R_w = 0.067$ [16b].
- [24] C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, G. Royo, *Organometallics* 1988, **7**, 1006.
- [25] R. W. Light, L. D. Hutchins, R. T. Paine, C. F. Campana, *Inorg. Chem.* 1980, **19**, 3597.

Aminierung von Methan und Ethan durch Quecksilber-Photosensibilisierung in Gegenwart von Ammoniak **

Von Demetrius Michos, Caroline A. Sassano,
Paul Krajnik und Robert H. Crabtree*

Methoden zur direkten Funktionalisierung gesättigter Kohlenwasserstoffe werden intensiv gesucht, um Erdgas als Rohstoff einzusetzen zu können^[1]. Methan und Ethan haben starke C-H-Bindungen (CH_4 : 105, C_2H_6 : 101 kcal mol $^{-1}$) und sind deshalb besonders schwer zu funktionalisieren. Ferner ist die Überoxidation ein großes Problem, da die primären Oxidationsprodukte gewöhnlich reaktiver sind als die zu funktionalisierenden Alkane. Wir haben uns mit Funktionalisierungsreaktionen auf der Grundlage der Quecksilber-Photosensibilisierung beschäftigt, bei denen die Primärprodukte, bedingt durch ihren gegenüber den Reaktanten niedrigeren Dampfdruck, durch Kondensation keine Folgereaktionen eingehen können^[2]. Die Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus Methan oder Ethan durch das angeregte Quecksilberatom Hg^* ($^3\text{P}_1$, $d^{10}\text{s}^1\text{p}^1$, 112 kcal mol $^{-1}$) ist aufgrund der geringen Wechselwirkung nicht effizient. Jüngste Untersuchungen von Soep et al.^[3a] zeigen, daß der Exciplex-Zustand $[\text{Hg} - \text{NH}_3]^*$ von $\text{Hg}^3\text{P}_1\text{-NH}_3$ eine Bildungswärme von 17 kcal mol $^{-1}$ aufweist. Dabei ist NH_3 ähnlich wie ein Ligand in einem Übergangsmetallkomplex an das Hg^* -Atom gebunden, nur daß aus den drei an der Bindung beteiligten Elektronen – zwei von NH_3 und das Hg^* -s-Elektron – eine Bindungsordnung von 0.5 für die Hg^* -N-Bindung resultiert. Diese starke Wechselwirkung ermöglicht eine effiziente Energieübertragung vom Hg -Atom zum NH_3 -Molekül, die zur homolytischen Spaltung der N-H-Bindung in H^+ - und NH_2^+ -Radikale führt^[3b]. Da die $\text{H}_2\text{N}-\text{H}$ -Bindungsstärke 107 kcal mol $^{-1}$ beträgt, erwarteten wir, daß das NH_2^+ -Radikal ein H-Atom aus CH_4 und C_2H_6 abzuspalten vermag. Wir bestrahlten deshalb Alkan/ NH_3 -Mischungen (Molverhältnis 1:1), die eine Spur Hg -Dampf enthielten, mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm). Als Reaktionsprodukt entsteht eine hochsiedende Flüssigkeit, die C, H und N enthält und noch weiter untersucht wird.

Es war offensichtlich, daß eine Aktivierung der Alkane stattfand, aber die primären Photoprodukte, die reaktiver als die eingesetzten Alkane sowie immer noch flüchtig und somit ohne „Dampfdruckschutz“ sind, reagieren sofort weiter. Um dies zu vermeiden, entwickelten wir einen einfachen Reaktor (Abb. 1), in dem die Gasmischung mit einer Schlauchpumpe durch die Photolysezelle und danach in eine Kühlzelle (–20 °C) geleitet wird, um die zuerst gebildeten Photoprodukte abzutrennen. Unter diesen Versuchsbedingungen werden die eingesetzten Alkane effektiv zu den entsprechenden Iminen aminiert. Die Iminen wurden zu Aldehyden hydrolysiert, danach in die wasserunlöslichen, festen 2,4-Dinitrophenylhydrazone überführt und dadurch identifiziert^[4, 5]. Amine konnten als Reaktionsprodukte nicht nachgewiesen werden^[6]. Die analytischen Daten stimmen mit der Formulierung der Produkte als RHC=NH ($\text{R} = \text{H, Me}$) überein. Ein denkbarer Reaktionsverlauf wird in den Glei-

[*] Prof. Dr. R. H. Crabtree, Dr. D. Michos, C. A. Sassano
Sterling Chemistry Laboratory, Yale University
225 Prospect Street, New Haven, CT 06520 (USA)
Telefax: Int. + 203/432-6144

Dr. P. Krajnik
gegenwärtige Adresse: Institut für Theoretische Chemie und
Strahlenchemie, Universität Wien
Währingerstraße 38, A-1090 Wien (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, von Amoco, der Yale University und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert.