

Synthese und Kristallstruktur von *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin-cokoordiniertem Kalium-bis(diphenylphosphanyl)amid[☆]

Jochen Ellermann^{*a}, Martin Schütz^a, Frank W. Heinemann^a, Matthias Moll^a und Walter Bauer^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,^a
Egerlandstrasse 1, D-91058 Erlangen, Germany
Telefax: (internat.) +49(0)9131/85-7367

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,^b
Henkestrasse 42, D-91054 Erlangen, Germany
Telefax: (internat.) +49(0)9131/85-9132
E-mail: bauer@organik.uni-erlangen.de

Received July 23, 1996

Keywords: Alkali metal organophosphanylamine / Carbon-potassium bonding / Phosphazane

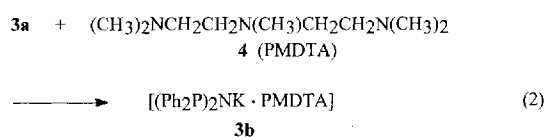
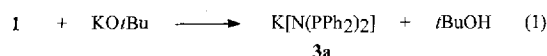
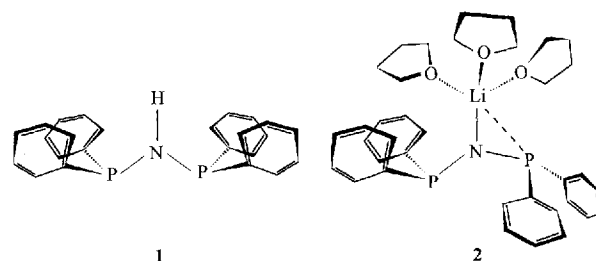
Chemistry of Polyfunctional Molecules, 125^[◇]. – Synthesis and Crystal Structure of *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylenetriamine Co-coordinated Potassium Bis(diphenylphosphanyl)amide[☆]

The metalation of bis(diphenylphosphanyl)amine [HN-(PPh₂)₂, **1**] with KO^tBu at 95°C in toluene affords a pale yellow precipitate of potassium bis(diphenylphosphanyl)amide (**3a**). On addition of liquid *N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDTA, **4**) the precipitate dissolves in toluene at 115°C to give a yellow solution, from which yellow-green blocks of [(Ph₂P)₂NK · PMDTA] (**3b**) are obtained.

X-ray analysis reveals that the coordination sphere of potassium consists of the chelating triamine ligand and [N(PPh₂)₂][–] as N-donor as well as η¹ and η² C-donor with two phenyl fragments. No phosphorus coordination of [N(PPh₂)₂][–] is observed.

Bis(diphenylphosphanyl)amin (**1**)^[2–4] und Lithium-bis(diphenylphosphanyl)amid, LiN(PPh₂)₂^[5,6], beanspruchten in den letzten Jahren als Komplexliganden^[1,7–17] und Ausgangsmaterialien für die Synthese von neuartigen kettenförmigen Phosphazanen^[18–22], Phosphazenen^[11,22–24], sowie mono-, bi- und spirocyclischen Metalla- und Nichtmetallaphosphazanen^[22,25–31] mit rein anorganischen Gerüsten besonderes Interesse. Theoretische, Festkörper-NMR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen an dem aus THF einkristallin erhältlichen Lithium-bis(diphenylphosphanyl)amid-THF-Solvat (**2**)^[32] waren Anlaß dafür, das Koordinationsverhalten von [N(PPh₂)₂][–] gegenüber den zum Lithium homologen Alkalimetallionen zu untersuchen. Man kann nämlich erwarten, daß beim Übergang vom Lithium zum Caesium im Festzustand multihapto Metall-Kohlenstoffwechselwirkungen^[33] durch die Phenylringe des [N(PPh₂)₂][–] bedeutsam werden. Eindeutige Ergebnisse erhielten wir bisher für das im folgenden beschriebene Kalium-bis(diphenylphosphanyl)amid mit dem Co-Liganden *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA, **4**).

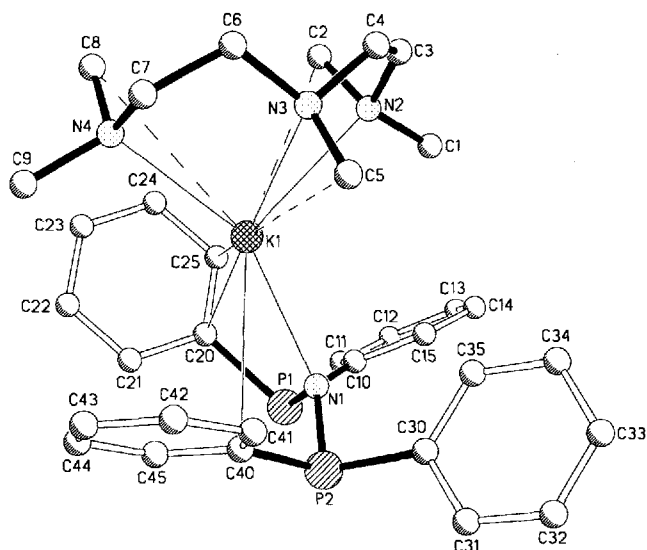
fern des *tert*-Butanols unter vermindertem Druck, reagiert **3a** mit **4** in Toluol bei 115°C zu {[(1,2-η²-Phenyl)phenylphosphanyl-(1-η¹-phenyl)phenylphosphanyl]amido-*N*}-2,5,8-trimethyl-2,5,8-triaza-nonan-*N,N',N'''*-kalium(**1**) (**3b**). Dieses kristallisiert aus der Reaktionslösung beim Erkalten in gelb-grünen, für eine Kristallstrukturanalyse geeigneten Quadern aus.



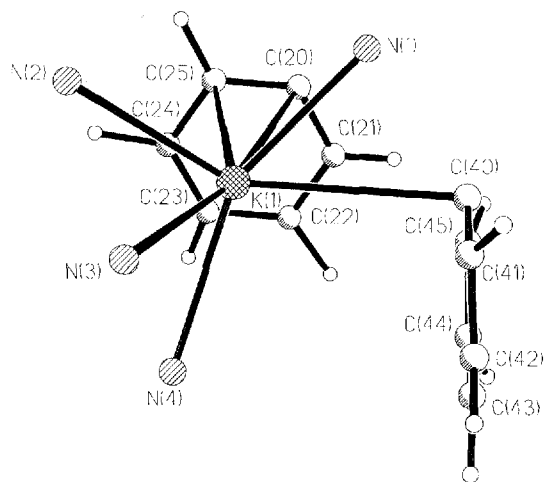
Ergebnisse und Diskussion

Setzt man **1** mit Kalium-*tert*-butylat im Molverhältnis 1:1 in Toluol unter Erwärmen auf 95°C um, so entsteht ein gelblicher Niederschlag von **3a**. Nach weitgehendem Ent-

[◇] Part 124; Ref.[1].

Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall^[a]

^[a] Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. K1–N1 281.4(2), K1–N2 290.5(3), K1–N3 290.9(3), K1–N4 290.9(3), K1–C20 328.5(3), K1–C25 324.8(3), K1–C40 344.6(3), K1–C24 357.2(4), P1–N1 166.8(2), P2–N1 166.4(2), C20–C25 138.5(4), C40–C41 135.8(4), C40–C45 135.9(4); N1–K1–N2 104.00(9), N1–K1–N3 131.53(9), N1–K1–N4 152.39(9), N2–K1–N3 61.03(10), N2–K1–N4 103.38(10), N3–K1–N4 61.68(10), N1–K1–C20 51.32(7), N1–K1–C25 69.00(8), N1–K1–C40 51.14(7), C41–C40–C45 115.2(3), C25–C20–C21 118.6(4), C20–C25–C24 120.8(4), P1–N1–P2 114.96(13).

Abb. 2. Projektion der Koordinationsverhältnisse an K^+ , die auch die Abwinkelung der C–H-Bindungen im η^1 -Phenylring verdeutlichen

Die Molekülstruktur von **3b** (Abb. 1) zeigt für das Bis(di-phenylphosphanyl)amid-Anion zwar die erwartete Koordination des harten Donors N1, überraschenderweise aber keine P-Koordination [K1–P1: 384.48(13), K1–P2: 382.2(2)] wie man sie teilweise noch, wenn auch schon abgeschwächt, im vergleichbaren **2** findet^[32]. Dagegen fungiert $[N(PPh_2)_2]^-$ erstmals mit zwei Phenylringen als η^2 - und η^1 -C-Donor (C20–C25; C40). Die Koordinationssphäre des Kaliums wird durch die drei Stickstoffatome des PMDTA-Liganden vervollständigt. Die K–N-Bindungslängen

(281.4–290.9 pm) entsprechen den Erwartungen für Kalium-Amid- und Kalium-Amin-Komplexe^[33–36]. Während die K1–C20- und K1–C25-Bindungslängen mit etwa 325 pm typisch für eine η^2 -C-Koordination sind, ist der K1–C40-Atomabstand mit 344.6(3) pm für eine η^1 -C-Koordination relativ lang, liegt aber im Rahmen bisher gefundener Daten (300–360 pm)^[33–37]. Eindeutig belegt wird die η^1 -Koordination des C40 jedoch durch eine vom Kalium weggerichtete Orientierung von Wasserstoffatomen an den zum *ipso*-C40 benachbarten *ortho*-C-Atomen C41 und C45 sowie am *meta*-C44 (Abb. 2). Außer den η^1 - und η^2 -Kohlenstoffatomen (C40, C20, C25) kommen die anderen C-Atome der Phenylringe für eine K^+ -Koordination nicht in Frage, da ihre K–C-Abstände zwischen 370 und 465 pm liegen. In der Größenordnung der η^1 -C40–K1-Bindungslänge liegen die Abstände des K1 zu den Methylkohlenstoffatomen C5, C8 und C2 (340.9–352.7 pm). Ihre Nähe zum K^+ wird aber eher durch die Konformation des koordinierten PMDTA als durch die Ausbildung einer Bindung verursacht^[34]. In erster Näherung ergibt sich für das K^+ in **3b** eine Koordinationszahl von sieben. Jedoch läßt sich kein reguläres Koordinationspolyeder erkennen.

Die P1–N1- und P2–N1-Bindungslängen liegen mit etwa 167 pm zwischen denen einer P–N-Einfach- (177 pm) und einer P–N-Doppelbindung (156 pm) und sind typisch für Phosphazene^[7,9,38]. Relativ spitz ist der P1–N1–P2-Bindungswinkel des koordinierten $[N(PPh_2)_2]^-$, der mit 114.96(13)° um etwa 10° kleiner ist als im vergleichbaren **2** [124.7(3)°]^[32].

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hoechst AG und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. D. Sellmann danken wir für die großzügige Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 in wasserfreien, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Der Ligand **4** (Fa. Aldrich, Steinheim) wurde absolutiert und frisch destilliert eingesetzt. KOtBu wurde von der Fa. Merck, Darmstadt bezogen. Die Verbindung **1** wurde entsprechend Literatur^[2] synthetisiert, jedoch aus heißem Ethanol umkristallisiert. – NMR: 5-mm-Röhrchen, Jeol JNM-GX-270 FT, 269.60 (1H), 67.70 (^{13}C) MHz; Jeol JNM-GX-400 FT, 161.70 (^{31}P) MHz. Die δ -Werte der 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind auf TMS bezogen, mit positiven δ -Werten bei tiefem Feld. ^{31}P -NMR: 85proz. Phosphorsäure als externer Standard. – Schmelzpunkt (unkorrigiert in zugeschmolzenen Kapillaren ermittelt): Elektrothermal IA 6304.

Synthese von 3b: Zu einer Suspension von 2.08 g (5.40 mmol) **1** in 30 ml Toluol gibt man 0.61 g (5.44 mmol) KOtBu. Unter Rühren erhitzt man 60 min auf 95°C. Dabei fällt sehr hydrolyseempfindliches, hellgelbes **3a** aus. Entstandenes tBuOH wird unter vermindertem Druck zusammen mit etwa 4 ml Toluol weitgehend aus dem Lösungsmittelgemisch entfernt. Durch Zugabe von 5 ml **4** und anschließendem kurzen Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 115°C bildet sich eine intensiv gelbe Lösung. Aus dieser kristallisiert beim langsamen Abkühlen innerhalb von 2 d **3b** in gelb-grünen Quadern aus. Sie sind teilweise für eine Kristallstrukturanalyse geeignet. Die Kristalle werden zweimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum 1 h getrocknet. Ausb. 2.19 g (68%); Schmp. 143°C. – 1H -

NMR (C_6D_6 , 19.8°C): δ = 7.61 (br. s, 8H, Ph), 7.20–6.95 (m, 12H, Ph), 2.02 (br. t, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 8H, CH_2), 1.92 [s, 12H, $N(CH_3)_2$], 1.83 (s, 3H, NCH_3). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 25.1°C): δ = 151.55 (br. s, C-*i*, Ph), 131.19 (virt. t, $^2J_{PC}$ + $^4J_{PC}$ = 9.1 Hz, C-*o*, Ph), 128.12 (m, C-*m*, Ph, Signalüberlagerung mit C_6D_6 -Triplet), 126.95 (br. s, C-*p*, Ph), 57.45 und 55.97 (jeweils s, CH_2), 45.44 [s, $N(CH_3)_2$], 42.05 (s, NCH_3). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 30°C): δ = 63.33 (s). – MS (EI, 70 eV, bez. auf ^{39}K); m/z (%): 385 (70) $[(Ph_2P)_2NH^+]$, 262 (100) $[PPH_3^+]$, 183 (47) $[PPH_2^+ - 2H]$, 122 (17) $[PhP=N^+]$, 72 (56) $[\dot{C}H_2-CH_2-\dot{N}(CH_3)_2]^{[39]}$, 58 (40) $[CH_2=NMe_2]^{[39]}$. – MS (FD); m/z (%): 597 (2) $[M^+]$, 385 (74) $[(Ph_2P)_2NH^+]$. – $C_{33}H_{43}KN_4P_2$ (596.8): ber. C 66.42, H 7.26, N 9.39; gef. C 66.30, H 7.43, N 9.24.

Kristallstrukturanalyse von 3b: gelb-grüne Quader: $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ mm, $C_{33}H_{43}KN_4P_2$, M_r = 596.75, monoklin, Raumgruppe = $P2_1/c$ (Nr. 2), a = 1028.6(3), b = 1617.4(7), c = 2086.9(4) pm, β = 102.19(2)°, Z = 4, $\lambda(Mo-K\alpha)$ = 71.073 pm, Graphitmonochromator, T = 200 K; $d_{\text{ber.}}$ = 1.168 g · cm $^{-3}$, 2 θ -Bereich: 4.0° ≤ 2 θ ≤ 54.1°, 12425 Reflexe wurden mit einem Siemens P4 gemessen, davon 7458 symmetrieunabhängige, 2491 mit $F \geq 4.0\sigma(F)$, keine Absorptions- bzw. Extinktionskorrektur, 533 Parameter verfeinert, $R1$ = 0.0436 (für beobachtete Reflexe), $wR2$ = 0.0900, GOF an F^2 = 0.614, Restelektronendichte (max./min.): 0.223/–0.223 e · Å $^{-3}$. Datenreduktion mit XDISK (Siemens Analytical X-Ray Instr., 1989), Strukturlösung mittels SHELXS-86, Verfeinerung durch SHELXL-93, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, alle Wasserstoffatome isotrop verfeinert, die Lagen sämtlicher H-Atome konnten einer Differenzfouriersynthese entnommen werden. Angewendete restraints: der C–H-Abstand C4–H4A wurde auf einen Wert von 1.00 Å mit einer Standardabweichung von 0.03 fixiert, wobei eine Variation innerhalb der vorgegebenen Standardabweichung zugelassen wurde. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-391025 angefordert werden.

* Herrn Prof. Dr. Gerhard Herberich zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] J. Ellermann, J. Utz, F. A. Knoch, M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1871–1878.
- [2] H. Nöth, L. Meinel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 349, 225–240.
- [3] O. Schmitz-Du Mont, B. Ross, H. Klieber, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 875.
- [4] J. Ellermann, W. H. Gruber, *Z. Naturforsch.* **1973**, 28b, 310–313.
- [5] H. Schmidbaur, F. E. Wagner, A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 496–500.
- [6] J. Ellermann, M. Lietz, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 64–67.
- [7] Zusammenfassende Literatur bis 1993: D. Pohl, J. Ellermann, F. A. Knoch, M. Moll, W. Bauer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 481, 259–274.
- [8] M. Bardaji, N. G. Connelly, M. C. Gimeno, J. Jiménez, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1163–1167.
- [9] D. Pohl, J. Ellermann, F. A. Knoch, M. Moll, W. Bauer, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2167–2171.

- [10] J. Ellermann, C. Schelle, M. Moll, F. A. Knoch, W. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 789–798.
- [11] D. Pohl, J. Ellermann, F. A. Knoch, M. Moll, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 495, C6–C11.
- [12] C. S. Browning, D. H. Farrar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 521–530.
- [13] R. P. K. Babu, S. S. Krishnamurthy, M. Nethaji, *Organometallics* **1995**, 14, 2047–2056.
- [14] D. Pohl, J. Ellermann, M. Moll, F. A. Knoch, W. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 283–291.
- [15] M. Paul, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 77–83.
- [16] J. Ellermann, C. Schelle, F. A. Knoch, M. Moll, D. Pohl, *Monatsh. Chem.* **1996**, 127, 783–800.
- [17] J. Ellermann, P. Gabold, F. A. Knoch, M. Moll, D. Pohl, J. Sutter, W. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [18] M. B. Smith, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1996**, 15, 1579–1583.
- [19] P. Bhattacharyya, J. Novosad, J. Phillips, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1607–1613.
- [20] R. Rossi, L. Marvelli, A. Marchi, L. Magon, V. Bertolasi, V. Veretti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 339–345.
- [21] M. S. Balakrishna, V. Sreenivasa Reddy, S. S. Krishnamurthy, J. F. Nixon, J. C. T. R. Burckett St. Laurent, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 129, 1–90.
- [22] Zusammenfassende Literatur bis 1993: M. Witt, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1163–1181.
- [23] P. Braunstein, R. Hasselbring, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 37–38.
- [24] J. Ellermann, P. Gabold, F. A. Knoch, M. Moll, A. Schmidt, M. Schütz, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 201–208.
- [25] Zusammenfassende Literatur bis 1993: P. Bhattacharyya, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1995**, 14, 3367–3388.
- [26] J. Ellermann, J. Sutter, F. A. Knoch, M. Moll, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 763–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 700–701.
- [27] J. Ellermann, J. Sutter, F. A. Knoch, M. Moll, W. Bauer, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 1763–1773.
- [28] J. Ellermann, J. Sutter, F. A. Knoch, M. Moll, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1015–1020.
- [29] J. Ellermann, P. Gabold, C. Schelle, F. A. Knoch, M. Moll, W. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1832–1843.
- [30] M. Dotzler, A. Schmidt, J. Ellermann, F. A. Knoch, M. Moll, W. Bauer, *Polyhedron* **1996**, 15, 4425–4433.
- [31] P. Braunstein, R. Hasselbring, D. Stalke, *New J. Chem.* **1996**, 20, 337–344.
- [32] T. Kremer, F. Hampel, F. A. Knoch, W. Bauer, A. Schmidt, P. Gabold, M. Schütz, J. Ellermann, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1996**, 15, im Druck.
- [33] D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N. J. R. van Eikema Hommes, P. v. R. Schleyer, P. Otto, U. Pieper, D. Stalke, D. S. Wright, R. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 528–536 und die dort zit. Lit.
- [34] U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, 12, 1201–1206.
- [35] U. Pieper, D. Stalke, S. Vollbrecht, K. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1039–1041.
- [36] G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 11–19.
- [37] P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 563–564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 583–584.
- [38] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. korrig. Nachdruck der 1. Auflage 1988, VCH, Weinheim, **1990**, S. 698ff.
- [39] T. A. Whitney, L. P. Klemann, F. H. Field, *Anal. Chem.* **1971**, 43, 1048–1052.

[96152]

