

6-Pyridyl-1-aza-2 λ^5 ,4 λ^5 -diphosphinin – ein 2,2'-Bipyridin-Analogon

6-Pyridyl-1-aza-2 λ^5 ,4 λ^5 -diphosphinine – a 2,2'-Bipyridine Analogue

Gernot Heckmann^a, Stefan Plank^a, Ekkehard Fluck^b, Anahita Dashti-Mommertz^c und Bernhard Neumüller^c

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

^b Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete der Max-Planck-Gesellschaft

^c Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg

Sonderdruckanforderungen an Dr. Gernot Heckmann. E-mail: heckmann@iac.uni-stuttgart.de

Z. Naturforsch. **54b**, 1478–1481 (1999); eingegangen am 23. August 1999

λ^5 -Diphosphete, 1-Aza-2 λ^5 ,4 λ^5 -diphosphinine, NMR Data, Crystal Structure

1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphete, (**1**), reacts with 2-cyano-pyridine to yield 6-pyridyl-1-aza-2 λ^5 ,4 λ^5 -diphosphinine (**3**). **3** is characterized by its ¹H, ³¹P, and ¹³C NMR, mass, and IR spectra as well as the results of the X-ray structure analysis.

Einleitung

2,2'-Bipyridin ist ein häufig verwendeter zweizähliger Ligand in Koordinationsverbindungen. Da sich auch λ^5 -Diphosphinine als zweizählige Liganden erwiesen haben [1,2], wurde die Titelverbindung synthetisiert, um ihre komplexbildenden Eigenschaften zu untersuchen.

Darstellung und Reaktionsverlauf

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß Nitrile mit 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -

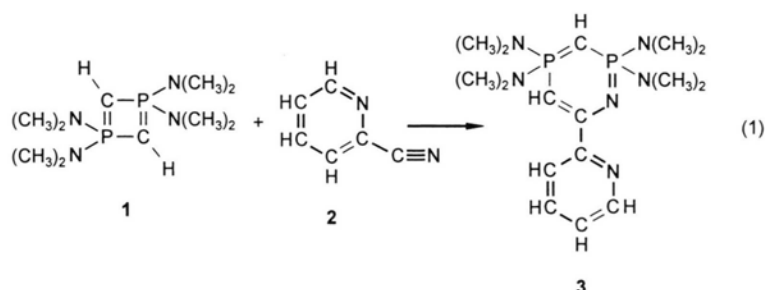
diphosphet (**1**) [3,4] zu 1-Aza-2 λ^5 ,4 λ^5 -diphosphininen (2 λ^5 ,4 λ^5 -Diphosphapyridinen) reagieren, wenn sie keine α -ständigen Protonen tragen [5,6]. Der erste Reaktionsschritt ist eine [2+2]-Cycloaddition der Nitrilgruppe, der die spontane Valenzisomerisierung zum sechsgliedrigen Ringsystem folgt. Die Gegenwart von α -ständigen Protonen im Nitril führt dagegen in einer Säure-Base-Reaktion zur Öffnung des viergliedrigen Ringsystems von **1** und Bildung eines acyclischen Reaktionsproduktes [2,7].

1 setzt sich mit 2-Cyanopyridin (**2**) in siedendem Toluol erwartungsgemäß zu der dem 2,2'-Bipyridin analogen Octa-N-methyl-6-pyridin-2-yl-2 λ^5 ,4 λ^5 -[1,2,4]azadiphosphinin-2,2,4,4-tetraamin (**3**) um (Gl. (1)).

3 wird in Form gut ausgebildeter, farbloser Kristalle, die bei 94 °C schmelzen, isoliert. Die Molekülstruktur ist durch Elementaranalyse, IR-, Massen- und NMR-Spektren sowie eine Kristallstrukturanalyse gesichert.

NMR-Spektren von **3**

Das 161,977 MHz-³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **3** besteht aus den beiden für 6C-substituierte λ^5 -[1,2,4]Azadiphosphinine charakteristischen Dubletts, deren Signale jeweils unterschiedliche Linienbreiten aufweisen [5,6]. Das Dublett von **3** mit seinen um einen Faktor 2 verbreiterten Signalen wird aufgrund der Quadrupolrelaxation des endocyclischen ¹⁴N-Kerns dem benachbarten Phosphoratom P_A zugeordnet (Kennzeichnung der Atome siehe Tab. I). Der Betrag von ²J(P_AP_B) ist für ylidische λ^5 P=C- λ^5 P-Triaden in sechsgliedrigen Ringsystemen typisch [6]. Die chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}_i$, $i = 1-3$, und $\delta^1\text{H}^{a,b}$ sowie die Kopplungskonstanten J(CⁱP_{A,B}), $i = 1-3$, des Phosphor-Stickstoff-Heterocyclus von **3** sind vergleichbar groß wie die entsprechenden bei anderen 2 λ^5 ,4 λ^5 -Diphosphapyridinen beobachteten



0932-0776/99/1100-1478 \$06.00 © 1999 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · www.znaturforsch.com D

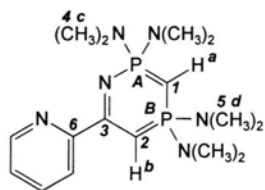


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. I. NMR-Daten des 6-Pyridyl-1-aza-2λ⁵,4λ⁵-diphosphinins **3** in C₆D₆ bei 300 K.

δ [ppm]		nJ [Hz]; n = 1–4		
³¹ P:	P _A	52,5	n = 1: C ¹ P _{A,B} ^α	131,0
	P _B	59,8	C ² P _B	132,3
				135,9
¹³ C:	C ¹	0,8	n = 2: P _A P _B	58,7
	C ²	64,0	C ³ P _A	5,2
	C ³	165,1	C ³ P _B	13,1
	C ⁴	36,5	C ⁴ P _A	2,7
	C ⁵	36,7	C ⁵ P _B	2,9
	C ^{6β}	159,7	P _{A,B} H ^{α,α}	9,7
				6,6
¹ H:	H ^α	0,923	n = 3: C ² P _A	11,4
	H ^β	5,964	C ⁶ P _A	31,0
	H ^{c,H^dα}	2,430	C ⁶ P _B	15,7
		2,589	P _A H ^c , P _B H ^{d α,γ}	11,8
			n = 4: H ^α H ^β	3,0

^α Kann nicht zugeordnet werden;

^β weitere Pyridyl-¹³C{¹H}-Daten (ppm, Hz): 121,2, 1,9 (d); 135,8, 1,4 (d); 148,1, 2,1 (d); 122,9 (s);

^γ kann nicht zugeordnet werden; die δ^1 H- und 3J (PH)-Werte gehören jeweils in der angegebenen Reihenfolge zusammen.

Werte [5,6]. ¹³C{¹H}-DEPT-Experimente identifizierten die Multipletts der Kohlenstoffatome C³ und C⁶; ¹³C{¹H,³¹P_{A,B}-CW}-Tripelresonanzmessungen ergaben die geminalen und vicinalen C³P_{A,B}-Kopplungskonstanten (i = 3–6). Auffällig ist der große Betrag von 31,0 Hz für 3J (C⁶P_A); der Kopplungsweg führt hierbei über das endocyclische Stickstoffatom. 3J (C⁶P_B) ist dagegen nur etwa halb so groß bei einem Kopplungsweg, der nur über Kohlenstoffatome (C² und C³) verläuft. Im Gegensatz hierzu ist der Betrag der geminalen C³P_A-Kopplung kleiner als jener von 2J (C³P_B) (5,2 bzw. 13,1 Hz; s. Tab. I). Die Interringkopplungskonstante 4J (H^αH^β) von **3** liegt mit 3,0 Hz im erwarteten Bereich [6].

Kristallstruktur von **3**

Abb. 1 zeigt ein Molekül von **3**. Die Phosphinin- und die Pyridin-Ringebene sind nahezu planar (größte Abweichung von der „besten Ebene“: 7

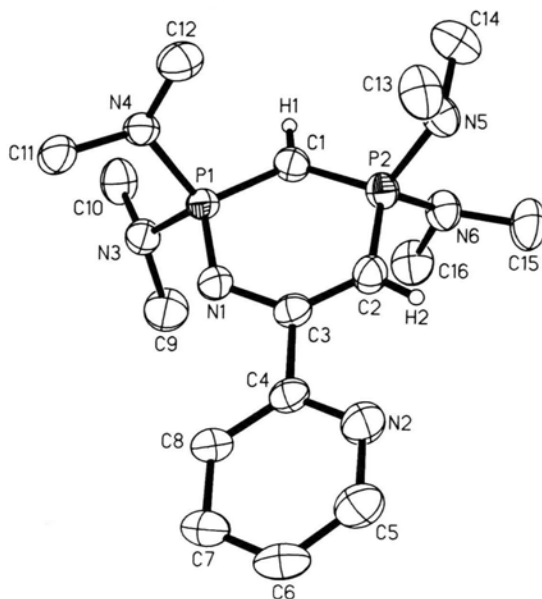


Abb. 1. Darstellung der Molekülstruktur von **3**. Die thermischen Ellipsoide der schweren Atome sind mit 50% Wahrscheinlichkeit wiedergegeben. Der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1 und H2, verzichtet.

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **3**.

P1-N1	160,7(1)	N3-P1-N4	99,31(8)
P1-N3	167,1(1)	C1-P1-N1	113,00(8)
P1-N4	167,2(1)	N5-P2-N6	99,08(8)
P2-N5	168,0(1)	C1-P2-C2	108,95(9)
P2-N6	167,5(1)	P1-C1-P2	120,2(1)
P1-C1	170,3(1)	P1-N1-C3	124,5(1)
P2-C1	169,3(2)	N1-C3-C2	128,3(2)
P2-C2	172,6(2)	C3-C2-P2	123,9(1)
N1-C3	135,4(2)		
C2-C3	137,3(2)		
C3-C4	150,1(2)		

bzw. 1 pm) und um 15° gegeneinander verdreht. Bei solch einem relativ kleinen Torsionswinkel sind Mehrfachbindungsanteile zwischen C3 und C4 denkbar. Die Bindungslänge C3-C4 von 150,1(2) pm ist allerdings nicht auffällig (siehe Tab. II), so daß die Stellung der Ringe wohl aus Packungsgründen eingenommen wurde. Die Atomabstände innerhalb des Phosphininringes von **3** entsprechen im Mittel denen, die schon für das 2,2,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-6-amin-1-aza-2λ⁵,4λ⁵-diphosphinin (**4**) gefunden wurden [5c]. Einzig P2-C2 ist in **3** mit 172,6(2) pm etwas länger als die entsprechende Bindungslänge in **4** (170,6

pm). P-N(Dimethylaminogruppen) – Abstände von durchschnittlich 167 pm korrespondieren gut mit den Winkelsummen an N3, N4, N5 und N6 (341,1–346,5°). Ähnliche Verhältnisse weist auch Verbindung **4** auf.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von Reinstargon (P₄O₁₀ auf Glaswolle, BTS-Katalysator; [8]) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren getrocknet und mit Argon gesättigt [9].

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen die Bruker-Spektrometer AM 200 (Tripelresonanzeinrichtung) und AM 400 zur Verfügung. Die chemischen Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ beziehen sich auf 85-proz. wäßrige H₃PO₄ als äußeren Standard, $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^1\text{H}$ auf TMS über die deuterierten Lösungsmittel. Positive δ -Werte bedeuten Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken. Die Massenspektren wurden mit einem VARIAN-Spektrometer MAT 711, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrometer und einer CDS-Datenstation registriert.

Octa-N-methyl-6-pyridin-2-yl-2 λ^5 ,4 λ^5 -[1,2,4]azadiphosphinin-2,2,4,4-tetraamin (**3**)

Eine Lösung von 1,10 g (4,16 mmol) 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet (**1**) [3,4] in 5 ml Toluol wird tropfenweise mit 0,39 g (3,75 mmol) 2-Cyanopyridin (**2**), gelöst in 5 ml Toluol, versetzt. Die zuerst gelbe, dann braune Reaktionsmischung wird 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf R.T. wird Toluol i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand in 5 ml eines Gemisches aus Acetonitril und Diethylether (4:1) aufgenommen. Bei –30 °C wird **3** als Festkörper ausgeschieden und durch Dekantieren von der Mutterlauge abgetrennt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Acetonitril lassen sich gut ausgebildete farblose Kristalle gewinnen. Schmelzpunkt 94 °C. Ausbeute: 0,72 g (1,95 mmol; 47% d.Th.).

C₁₆H₃₀N₆P₂ (M = 368,4 g/mol)
Ber. C 52,17 H 8,21 N 22,81%,
Gef. C 52,62 H 8,29 N 22,62%.

MS (EI, 70 eV, 380 K, Me = CH₃): *m/e*, rel. Intensität (%), Fragment: 368 (51) [M]⁺, 325 (69) [M-NMe₂+H]⁺, 324 (58) [M-NMe₂]⁺, 282 (19) [M-2NMe₂+2H]⁺, 281 (100) [M-2NMe₂+H]⁺, 249 (9) [M-P(NMe₂)₂]⁺, 236 (16) [M-3NMe₂]⁺, 206 (26) [M-P(NMe₂)₂-NMe₂+H]⁺. – IR (Verreibung in

Nujol, kapillar zwischen CsBr-Scheiben; in cm⁻¹): 1505 s, 1459 m, 1424 m, 1399 m, 1384 m, 1266 m, 1214 m, 1179 s, 1163 s, 1125 m, 1088 w, 1059 m, 1045 w, 959 vs, 928 s, 885 s, 845 m, 751 m, 724 m, 714 m, 697 w, 661 m, 637 w, 615 m, 551 m, 469 m, 407 vw. (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach).

Kristallstrukturanalyse von **3** [10]:

Ein gut ausgebildeter Kristall von **3** wurde unter einem N₂-Kühlgasstrom auf eine Glaskapillare montiert. Die Messung erfolgte mittels eines IPDS-Flächendetektorsystems (Stoe, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator). Die Gitterkonstanten wurden mit 5000 Reflexen bestimmt. Die Lösung der Struktur erfolgte mittels direkter Methoden mit dem Programm SHELXTL [11]. Das Programm SHELXTL wurde ebenfalls für die Strukturverfeinerung verwendet. Die Lagen der H-Atome wurden frei verfeinert. Für die Aufstellung der Tabellen von Bindungslängen und -winkeln wurde das Programm PLATON-94 [12] eingesetzt. Die Kristalldaten sind in Tab. III zusammengestellt.

Tab. III. Kristallographische Daten von **3**.

Formel	C ₁₆ H ₃₀ N ₆ P ₂
Molmasse (g/mol)	368,46
Kristallabmessungen (mm)	0,3x0,4x0,5
<i>a</i> (pm)	859,5(1)
<i>b</i> (pm)	967,0(1)
<i>c</i> (pm)	1340,8(1)
α (°)	106,81(1)
β (°)	95,55(1)
γ (°)	105,79(1)
Zellvolumen (pm ³)	1007,7(2)·106
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2; [13])
Z	2
<i>d</i> _{ront.} (g/cm ³)	1,214
Meßtemperatur (K)	190
keine Absorptionskorrektur;	
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ (cm ⁻¹)	2,3
Meßbereich (°)	2 θ_{max} = 51,78
Gemessener Bereich des	–10 < <i>h</i> < 10; –11 < <i>k</i> < 11;
Reziproken Raumes	–16 < <i>l</i> < 16
Gemessene Reflexe	7966
Symmetrieunabhängige Reflexe	3660
Meßwerte $F_o > 4\sigma(F_o)$	2934
Anzahl der Parameter	337
<i>R</i> ^{1a}	0,0330
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^b	0,0925
Maximale Restelexendichte	0,19
(10 ⁻⁶ e/pm ³)	

^a $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$;

^b $wR_2 = \{ [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$,

$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0614 \cdot P)^2]$ und $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

Dank

Einer von uns (S. P.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium.

-
- [1] E. Fluck, K. Bieger, G. Heckmann, B. Neumüller. *J. Organomet. Chem.* **459**, 73 (1993); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 483 (1994).
- [2] E. Fluck, G. Heckmann, *Reviews on Heteroatom Chemistry* **12**, 121 (1995).
- [3] E. Fluck, G. Heckmann in: *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (Herrmann/Brauer), H. H. Karsch (Hrsg.), Bd. 3, S. 165, G. Thieme Verlag, Stuttgart (1996).
- [4] E. Fluck, G. Heckmann in L. D. Quin und J. G. Verkade (eds): *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis*, S. 69, VCH-Publishers Inc., New York (1994).
- [5] a) E. Fluck, M. Spahn, G. Heckmann, *Z. Naturforsch.* **46b**, 762 (1991); Erratum: *Z. Naturforsch.* **46b**, 1130 (1991);
b) E. Fluck, G. Heckmann, W. Plass, H. Bögge, A. Müller, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **56**, 49 (1991);
c) G. Heckmann, E. Jonas, E. Fluck, B. Neumüller, *Z. Naturforsch.* **53b**, 443 (1998).
- [6] G. Heckmann, E. Fluck, *Reviews on Heteroatom Chemistry* **11**, 65 (1994).
- [7] E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, H. Riffel, *Phosphorus and Sulfur* **34**, 47 (1987).
- [8] M. Schütze, *Angew. Chem.* **70**, 697 (1958).
- [9] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2.ed., Pergamon Press, Oxford (1980).
- [10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **3** können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, unter den Hinterlegungsnummern CCDC 132892 angefordert werden (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Release 5.05/VMS for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison (Wisconsin) (1996).
- [12] A. L. Spek, PLATON-94, Utrecht, 1994.
- [13] *International Tables for Crystallography*, 2. ed., Vol. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1989).

