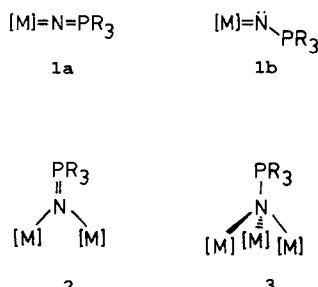


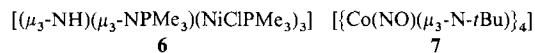
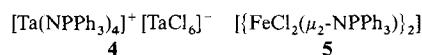
Phosphaniminatokomplexe von Mangan und Cobalt mit Heterocubanstruktur**

Hans-Joachim Mai, Rolf Meyer zu Köcker,
Sigrid Wocadlo, Werner Massa und Kurt Dehnicke*

Der Phosphaniminatoligand $[NPR_3]^-$ ist unter anderem mit dem Siloxyliganden $[OSiR_3]^-$ isoelektronisch und zu einer vielfältigen Koordinationschemie befähigt. Welcher Koordinations-
typ im einzelnen realisiert wird, hängt sowohl von dem Über-
gangsmetallkomplexfragment $[M]$ als auch von den Substituen-
ten am Phosphoratom ab.



Elektronenarme Übergangs-
metalle in hohen Oxida-
tionsstufen bevorzugen den Typ 1
mit MNP-Bindungswinkel-
zwischen 180° und 130°^[11]. Ein
Beispiel hierfür ist der ionische
Tantalkomplex 4^[21]. Bei
elektronenreichen Metall-
komplexfragmenten wurden
auch der μ_2 -Brückentyp 2,
zum Beispiel in 5^[31], und der
 μ_3 -Brückentyp 3 im Nickelkomplex 6^[4] beobachtet. Phenylre-
ste am Phosphoratom fördern die Realisierung von 1, Alkylreste
begünstigen den μ_3 -N-Brückentyp 3.

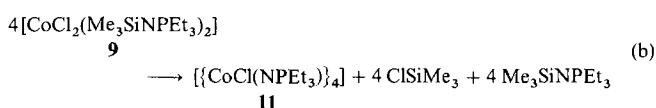
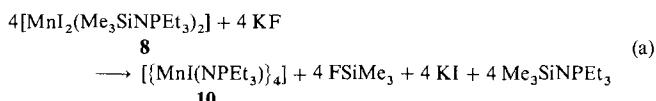


Wir berichten hier über die ersten Phosphaniminatokomplexe von Mangan(II) (**10**) und Cobalt(II) (**11**) mit Heterocubanstruktur. Sie gehören dem Brückentyp 3 an. Heterocubankomplexe des Mangans sind mit μ_3 -N-Atomen bisher nicht bekannt, wohl aber solche mit μ_3 -OH-, μ_3 -OR-Gruppen und μ_3 -Chalkogen-
atomen^[5], während beim Cobalt bevorzugt Heterocubane mit
Phosphido- und Arsenidogruppen angetroffen werden^[5]. Das
einige Heterocubane des Cobalts mit einem μ_3 -N-Imidoligan-
den ist der Nitrosylkomplex 7^[6].

Die Phosphaniminatokomplexe von Mangan(II) und Cobalt(II) erhielten wir durch Reaktion der wasserfreien Metall-
halogenide MnI_2 und $CoCl_2$ mit dem silylierten Phosphanimin $Me_3SiNPEt_3$. Hierbei entstehen zunächst die überraschend sta-
bilen monomeren Donor-Acceptor-Komplexe **8** und **9**, in denen nach Kristallstrukturanalysen^[7] die N-Atome der Phosphanim-
inliganden als Donoratome fungieren. In beiden Komplexen sind die Si-N-Bindungen 2–3 pm kürzer als im vergleichbaren, nichtkoordinierenden Phosphanimin Me_3SiNPM_3 ^[8], was die thermische Stabilität von **8** und **9** erklärt. Erst beim Erhitzen auf >200 °C kommt es zur Abspaltung von Trimethylsilylhalogenid und Bildung der Heterocubane **10** und **11** [Gl. (a), (b)]. Nennenswerte Ausbeuten von **10** erzielten wir allerdings erst nach Zusatz von Kaliumfluorid.

* Prof. Dr. K. Dehnicke, Dipl.-Chem. H.-J. Mai,
Dipl.-Chem. R. Meyer zu Köcker, S. Wocadlo, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/288917

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Aus den erstarrten Reaktionsschmelzen lassen sich die Komplexe nach Extraktion mit Dichlormethan als leuchtend rote (**10**) und grüne (**11**) Kristalle isolieren. In den Massenspektren geben bei Elektronenstoßanregung von 70 eV die Molekülionen der tetrameren Einheiten intensive Signale. Die auffällig intensive Farbe von **10** röhrt von drei Charge-Transfer(CT)-Banden her, deren Maxima von 520, 462 und 365 nm (in Dichlormethan) im sichtbaren Bereich des Spektrums liegen und die im Edukt **8** nicht auftreten. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von **10** führt bei 20 °C zu einem magnetischen Moment von $\mu_{eff} = 3.1$ B.M. pro Manganatom, was gegenüber dem Erwartungswert von 5.92 B.M. für eine d⁵-High-spin-Konfiguration eine erhebliche Erniedrigung bedeutet, die auf Spin-Spin-Wechselwirkung der Manganatome im Heterocuban hinweist. Demgegenüber wird für den Cobaltkomplex **11** bei 20 °C ein magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 3.2$ B.M. gemessen, was gegenüber dem Spin-only-Wert von 3.87 B.M. für Co^{II} eine nur geringe Erniedrigung bedeutet.

In den IR-Spektren von **10** und **11** wird die charakteristische PN-Valenzschwingung der Phosphaniminoliganden bei 1035 und 1052 cm⁻¹ beobachtet. Diese Frequenzlagen sind in Übereinstimmung mit dem kristallographischen Befund kurzer PN-Bindungen.

Nach den Kristallstrukturanalysen^[9] sind **10** und **11** nicht isotop; sie bilden jedoch sehr ähnliche Heterocubane (Abb. 1 und 2), deren innere Bindungswinkel nur wenige Grad von 90° abweichen, so daß nahezu ideale Würfelstrukturen entstehen. Kristallographisch zeigt der Co-Komplex **11** C₂-Symmetrie, das Mn-Cuban **10** ist symmetrieloß; die Unterschiede liegen überwiegend in der Anordnung der PEt₃-Gruppen. Die Metall-Stickstoff-Bindungslängen sprechen für Einfachbindungen^[10]. Es fällt aber auf, daß die Co-N-Bindungen in **11** mit 204.8 pm etwa 10 pm kürzer sind als die Mn-N-Bindungen in **10**, was in

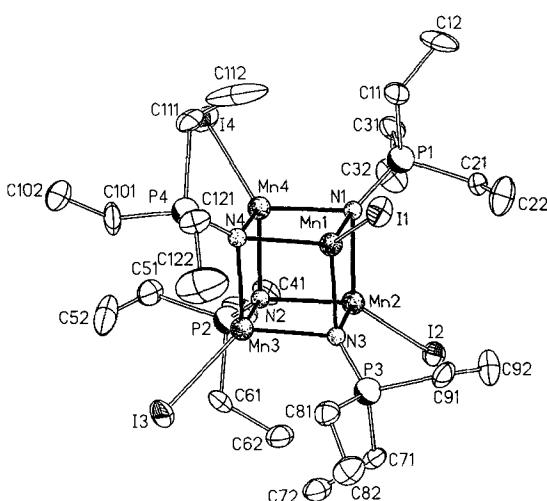


Abb. 1. Molekülstruktur von **10** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Mn-I 265.83(9), Mn-N 213.7(5), P-N 159.2(5), Mn ··· Mn 296.1(1); Mn-N-Mn 88.5(2), N-Mn-N 92.2(2).

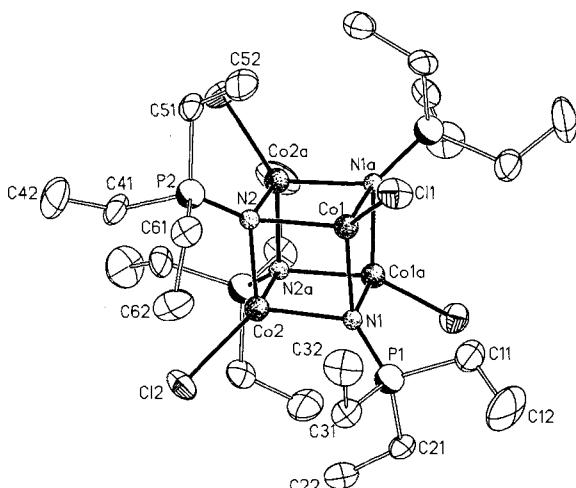


Abb. 2. Molekülstruktur von **11** im Kristall. Ausgewählte, gemittelte Abstände [pm] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Co-Cl 222.9(2), Co-N 204.8(5), P-N 159.6(6), Co ··· Co 280.5(1); Co-N-Co 86.5(2), N-Co-N 93.4(2).

11 zu relativ kurzen Co ··· Co-Kontakten von 280.5 pm führt gegenüber 296.1 pm für die Mn ··· Mn-Kontakte in **10**. Dieser Trend setzt sich bei den Phosphaniminatkomplexen von Elementen der 3d-Reihe mit μ_3 -N-Brückenkohlenstoff funktion fort: Im Nickelkomplex **6** treten Ni-N-Abstände von 195.3(6) pm^[4] und im hexameren Kupfercluster **12**^[11] Cu-N-Bindungen von 191.7(8) pm Länge auf, deren Verkürzung nur zu einem Teil auf die kleineren

[Cu₆Br₆(μ_3 -NPMe₃)₄] 12

Radien der M²⁺-Ionen zurückgeführt werden kann. Die P-N-Abstände in den Heterocubanen **10** und **11** sind dagegen mit Werten von 159.2 und 159.6 pm innerhalb der Standardabweichungen gleich. Sie entsprechen dem Erwartungswert für Doppelbindungen (160–164 pm^[10, 12]), die sich gemäß dem Bindungsmodus 3 als σ - und polare Bindung verstehen lassen.

Die Heterocubane **10** und **11** lassen sich mit Organolithium-Reagentien in die in Hexan sehr leicht löslichen, sehr reaktionsfähigen und an Luft selbstentzündlichen metallorganischen Heterocubane [{M(R)(NPET₃)₄}]_n überführen, die zu vielfältigen Folgereaktionen befähigt sind.

Experimentelles

Die Versuche erfordern Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit.

10: Man erhitzt eine Mischung von 2.05 g MnI₂ (6.63 mmol), 1.05 g KF (18.10 mmol) und 2.93 mL Me₃SiNPET₃ (13.24 mmol) [13] 4 h auf 230 °C. Nach dem Erkalten nimmt man in 40 mL CH₂Cl₂ auf, filtriert von KF/KI, evakuert zur Trockne und kristallisiert aus 20 mL CH₃CN um. Ausbeute: 2.83 g (34%). Einkristalle erhält man durch Abkühlen der gesättigten Lösung auf 4 °C und Ruhigstellen. C₂₄H₆₀Mn₄N₄P₄ (1256.00 g mol⁻¹); Elementaranalyse: gef. C 21.71, H 4.20, N 4.20%; ber. C 23.41, H 4.87, N 4.54%.

11: Man erhitzt eine Mischung aus 1.10 g CoCl₂ (8.5 mmol) und 2.0 mL Me₃SiNPET₃ (9.1 mmol) [13] 2 h auf 150 °C und nimmt nach dem Erkalten der Schmelze mit 10 mL CH₂Cl₂ auf. Nach Filtration von wenig Ungleistem engt man auf 4 mL ein und stellt den Ansatz bei 20 °C ruhig. Ausbeute 0.83 g Einkristalle (43%). C₂₄H₆₀Cl₄Co₄N₄P₄ (906.21 g mol⁻¹); Elementaranalyse: gef. C 31.84, H 6.47, N 5.99, Co 26.63, Cl 16.37%; ber. C 31.81, H 6.67, N 6.18, Co 26.04, Cl 15.65%.

Eingegangen am 11. Januar 1995 [Z 7622]

- [1] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, *8*, 707.
- [2] D. Nußhärr, F. Weller, A. Neuhaus, G. Frenking, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *615*, 86.
- [3] H. W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1130.
- [4] H.-F. Klein, S. Haller, H. König, M. Dartigueneuve, Y. Dartigueneuve, M. J. Menu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4673.
- [5] Heterocubane des Mangans: S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8719; M. D. Clerk, S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Supramol. Chem.* **1992**, *1*, 7; S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 706; D. N. Hendrickson, G. Christou, E. A. Schmitt, E. Libby, J. S. Bashkin, S. Wang, H.-L. Tsai, J. B. Vincent, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, K. Folting, Q. Li, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2455; M. W. Wemple, H.-L. Tsai, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2025; H.-O. Stephan, C. Chen, G. Henkel, K. Griesar, W. Haase, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 886; H.-O. Stephan, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2322; K. L. Taft, A. Caneschi, L. E. Pence, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11753. – Heterocubane des Cobalts: G. L. Simon, L. F. Dahl, *ibid.* **1973**, *95*, 2175; E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 1; D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgeni, F. Rogel, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 160; J. A. Bertrand, T. C. Hightower, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 206; Yu. A. Simonov, G. S. Matuzenko, M. M. Botoshanskii, M. A. Yampol'skaya, N. V. Gerbeleu, T. I. Malinovskii, *Zh. Neorg. Khim.* **1982**, *27*, 407; K. Dimitrou, K. Folting, W. E. Streib, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6432.
- [6] R. S. Gall, N. G. Connally, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4017.
- [7] R. Meyer zu Köcker, G. Frenzen, B. Neumüller, K. Dehnicke, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 431; H.-J. Mai, K. Harms, K. Dehnicke, unveröffentlicht.
- [8] R. Meyer zu Köcker, A. Behrendt, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 301.
- [9] Kristallographische Daten von **10** (–80 °C): Raumgruppe *P2₁2₁2₁*, *a* = 1346.7(1), *b* = 1442.6(1), *c* = 2295.3(1) pm, *Z* = 4, Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius-CAD4, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan, θ = 2.3–25.0°, 6661 unabhängige Reflexe [$R_{\text{int}} = 0.0201$], 6149 mit $I > 2\sigma(I)$, semiempirische Absorptionskorrektur (φ -Scans), $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 40.39 \text{ cm}^{-1}$. Kristallabmessungen 0.3 × 0.3 × 0.2 mm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.871 \text{ g cm}^{-3}$, Transmissionsbereich 0.466–0.390, Rechenprogramme SHELLXS-86, SHELLXL-93. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden gelöst und mit allen Reflexen gegen die F^2 -Daten verfeinert. Alle H-Atome konnten lokalisiert werden, wurden jedoch auf ihren Bindungspartnern reitend miteinbezogen; ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden als 1.2-faches und bei Methygruppen 1.5-faches des U_{eq} -Wertes des zugehörigen C-Atoms angenommen. Für alle anderen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Es resultierten $wR_2 = 0.066$, entsprechend einem konventionellen $R = 0.026$ für die Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; die Güte der Anpassung an F^2 betrug bei 376 verfeinerten Parametern 1.085, die Restelektronendichte 0.49 e Å⁻³. – **11** (–50 °C): Raumgruppe *C2/c*, *a* = 2076.3(3), *b* = 1094.4(2), *c* = 1958.0(5) pm, $\beta = 115.80(1)^{\circ}$, *Z* = 4, Vierkreisdiffraktometer Siemens P4, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan, $\theta = 2.2$ –23.0°, 2253 unabhängige Reflexe [$R_{\text{int}} = 0.0576$], 1377 mit $I > 2\sigma(I)$, keine Absorptionskorrektur, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 20.75 \text{ cm}^{-1}$. Kristallabmessungen 0.25 × 0.2 × 0.18 mm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.503 \text{ g cm}^{-3}$. Rechenprogramme SHELLXS-86, SHELLXL-93. Strukturlösung, Verfeinerung und Behandlung der Temperaturfaktoren analog **10**, H-Atome auf berechneten Lagen. Dabei resultierten $wR_2 = 0.101$, entsprechend einem konventionellen $R = 0.040$ für die Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; die Güte der Anpassung an F^2 betrug bei 182 verfeinerten Parametern 0.838, die Restelektronendichte war 0.49 e Å⁻³. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58868 angefordert werden.
- [10] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1984**.
- [11] R. Meyer zu Köcker, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 987.
- [12] L. G. Hoard, R. A. Jacobson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1203.
- [13] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1000.

Stichworte: Cobaltverbindungen · Heterocubane · Manganverbindungen · Phosphaniminatkomplexe