

Notiz/Note

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LXXXV^[1]Konsequente Insertions- und [2 + 2]-Cycloadditions-Reaktion von Hexafluor-2-butin mit einem (η^2 -Thiophosphinito)cobalt-Komplex

Ekkehard Lindner*, Tilman Schlenker, Riad Fawzi und Manfred Steimann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Eingegangen am 1. Juli 1993

Key Words: Cobalt, (η^2 -thiophosphinito) and (η^3 -cyclobutenyl) complexes / Alkyne insertion / [2 + 2] CycloadditionMetal-Containing Heterocycles: Preparation, Properties and Reactions, LXXXV^[1]. – Consecutive Insertion and [2 + 2] Cycloaddition Reaction of Hexafluoro-2-butyne with an (η^2 -Thiophosphinito)cobalt ComplexInsertion of hexafluoro-2-butyne (**2**) into the Co–P bond of the (η^2 -thiophosphinito)cobalt complex (OC)₂Ph₃PCo(η^2 -S=PEt₂) (**1**) and subsequent [2 + 2] cycloaddition to a second alkyne **2**results in the formation of the stable (η^3 -cyclobutenyl)cobalt complex **3**. According to an X-ray structural analysis **3** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $Z = 2$.

Bekanntlich verhält sich die P=S-Gruppe in (η^2 -Thiophosphinito)metall-Komplexen aufgrund ähnlicher Kovalenzradien und vergleichbarer Elektronegativitätswerte von Phosphor und Schwefel wie ein Alkin^[2]. Bei der Mangan-induzierten Cyclocotrimerisierung der P=S-Funktion mit elektronenarmen Alkinen wurden in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels zwei voneinander unabhängige Mechanismen gefunden^[3]. In polaren Solvenzen verläuft die Reaktion über die Zwischenstufe eines Thiaphosphamanganacyclopentadiens zum Thiaphosphamanganabicycloheptadien als stabilem Endprodukt. In unpolaren Lösungsmitteln unterliegt die P=S-Gruppe mit zwei Alkinmolekülen einer [2 + 2]-Cycloaddition zum P-isomeren Thiaphosphamanganacyclopentadien, das sich thermisch in das oben genannte Bicycloheptadien umwandelt.

Bei der entsprechenden Cobalt-induzierten Cyclocotrimerisierung ließ sich zwar als Zwischenstufe ebenfalls ein Thiaphospha-

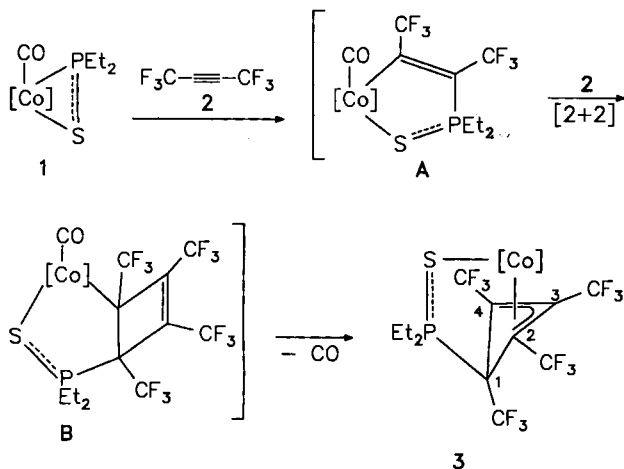
cobaltacyclopentadien abfangen und charakterisieren^[4], das als Endprodukt der Cyclocotrimerisierung erwartete Thiaphosphacobaltbicycloheptadien ist jedoch instabil und liefert unter Metallabspaltung Furane, sofern die Alkine mindestens eine Estergruppe tragen^[4,5].

Auf der Suche nach einem stabilen Endprodukt der Cobalt-induzierten Cyclocotrimerisierung der P=S-Einheit mit Alkinen sind wir nun auf einen dritten unabhängigen Reaktionsweg gestoßen. Setzt man den (η^2 -Thiophosphinito)cobalt-Komplex **1** mit überschüssigem Hexafluor-2-butin (**2**) in Toluol bei Raumtemperatur um, so läßt sich aus dem Reaktionsgemisch der Komplex **3** mit η^3 -Cyclobutenyl-Einheit in orangeroten, luftstabilen Kristallen isolieren. Die Verbindung ist thermisch stabil, mäßig löslich in unpolaren, gut löslich jedoch in polaren organischen Solvenzen und hierin luftempfindlich. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus dem Feld-desorptions-Massenspektrum, in dem ein Molekülpeak hoher Intensität auftritt. Die Ausbeute von **3** ist allerdings sehr gering, da der größte Teil des eingesetzten Hexafluor-2-butins (**2**) einer Polymerisation unterliegt.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **3** erscheinen zwei Resonanzen. Infolge ³J_{pp}-Wechselwirkung wird das Signal von P2 (vgl. Abb. 1) zu einem Dublett aufgespalten; für P1, welches zusätzlich mit dem direkt benachbarten Cobalt-Atom koppelt, findet man ein nicht aufgelöstes Multiplett.

Die im IR-Spektrum (KBr) von **3** bei 2001 und 524 cm⁻¹ auftretenden Absorptionen werden der C≡O- bzw. P=S-Valenzschwingung zugeordnet.

Aus einer Kristallstrukturbestimmung ergab sich der genaue Aufbau von Verbindung **3** (vgl. Abb. 1). Betrachtet man nur das Ringskelett ohne Berücksichtigung der am Cobalt befindlichen Liganden PPh₃ und C≡O, so läßt sich eine Spiegelebene definieren, auf der sich das Cobaltatom, die P=S-Bindung sowie die Atome C21 und C23 befinden. Die vier Atome C20–C23 bilden ein typisches, über C20, C21 und C22 η^3 an Cobalt gebundenes Cyclobutenylsystem mit Bindungsabständen und Ringwinkeln, wie sie auch schon bei entsprechenden Eisen-^[6], Nickel-^[7] und Palladiumkomplexen^[8] ge-

[Co] = Ph₃PCoCO

funden wurden. Zwischen den beiden durch die Atome C20, C21 und C22 bzw. C22, C23 und C20 aufgespannten Ebenen beträgt der Interplanarwinkel 25° . Der Cobalt-Schwefel- und verkürzte P–S-Abstand ist vergleichbar mit denjenigen in einem Thiaphosphacobaltacyclopentadien^[4]. Wegen unaufgelöster Fehlordnung ist die Distanz C30–C31 artifiziell verkürzt.

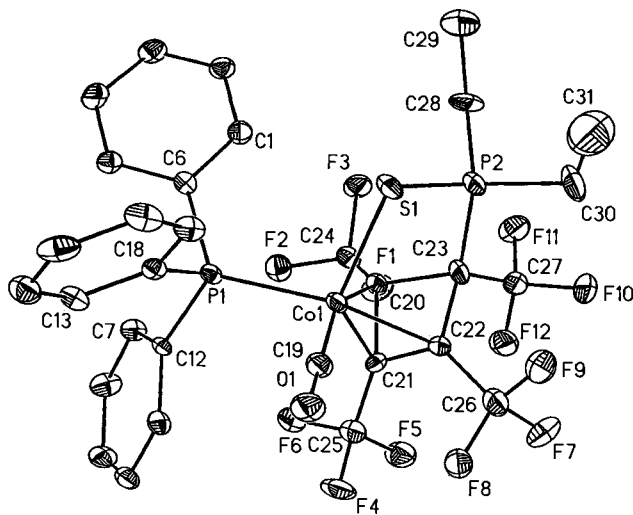


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **3**. Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel $[\circ]$: Co1–S1 234.9(4), Co1–C19 175.8(9), S1–P2 197.9(4), P2–C23 186.1(14), C20–C21 146.4(12), C21–C22 144.0(13), C20–C23 157.1(13), C(22)–C(23) 155.7(13), Co1–P1 224.5(2), Co1–C20 204.2(10), Co1–C21 191.9(11), Co1–C22 202.1(8), O1–C19 114.2(11), C20–C22 201.8(10); S1–Co1–C21 130.0(3), C21–Co1–C22 42.8(4), Co1–S1–P2 92.9(2), S1–P2–C23 104.1(3), C21–C22–C23 93.6(7), P2–C23–C22 113.6(8), C20–Co1–C21 43.2(4), C20–Co1–C22 59.6(3), C21–C20–C23 92.1(6), C20–C21–C22 88.1(8), P2–C23–C20 114.4(7), C20–C23–C22 80.4(6)

Ein denkbarer Weg für die Bildung des η^3 -Cyclobutenyl-Komplexes **3** ergibt sich aus dem Formelschema. Im ersten Schritt findet eine Einschiebung von Hexafluor-2-butin (**2**) in die Cobalt-Phosphor-Bindung von **1** zum Thiaphosphacobaltacyclopentadien **A** statt. Bei einer vergleichbaren Reaktion von **1** mit Acetylendicarbonsäure-dialkylestern wurde eine zu **A** analoge Verbindung isoliert und deren Aufbau durch Kristallstrukturanalyse bestätigt^[4]. Außerdem ist bereits eine zu **A** entsprechende Mangan-Verbindung aus einem (η^2 -Thiophosphinitio)mangan-Komplex und Hexafluor-2-butin (**2**) erhalten und charakterisiert worden^[9]. Hieran schließt sich eine [2 + 2]-Cycloaddition von **A** an ein weiteres Alkin **2** an, die zu **B** führt, in dem **3** bereits präformiert vorliegt. CO-Abspaltung und Ausbildung einer η^3 -Allylcobalt-Bindung liefern schließlich das Endprodukt **3**. Schon früher konnte an einem Ruthenacyclopenten gezeigt werden, daß Hexafluor-2-butin (**2**) zu [2 + 2]-Cycloadditionen neigt^[10].

Während bei der Cyclotrimerisierung der P=S-Funktion in (η^2 -Thiophosphinito)-Komplexen des Mangans und Eisens in jedem Fall als stabiles Endprodukt ein Thiaphosphametallacycloheptadien auftritt, weicht die Reaktion des Cobalt-Komplexes **1** mit Hexafluor-2-butin (**2**) unter Bildung des η^3 -Cyclobutenyl-Komplexes **3** aus.

Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff unter gereinigtem Argon. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und Argon-gesättigt. Die Darstellung der Ausgangsverbindung **1** erfolgte nach Literaturvorschrift^[11]. Hexafluor-2-butin (**2**) wurde von der Fa. Strem Chemicals, Inc. U.S.A. bezogen. – MS (FD): Finnigan MAT 711A, modifiziert von Fa. AMD (8 kV, 60°C). – IR: Bruker IFS 48. – $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker AC 80 (Meßfrequenz 32.44 MHz; ext. Standard 1 proz. Phosphorsäure/[D₆]Aceton). – ^1H -NMR: Bruker AC 250 (Meßfrequenz 250.13; int. Standard auf TMS bezogenes CHCl_3). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106.

Carbonyl- η^3 -{2,2-diethyl-2-[exo-1,2,3,4-tetrakis(trifluormethyl)-cyclobutenyl]-1-thia-2-phosphaethenyl}(triphenylphosphan)cobalt (**3**): In eine Lösung von 350 mg (0.70 mmol) **1** in 100 ml Toluol kondensiert man bei -78°C in einem Druckschlenkrohr ca. 1.14 g (7.00 mmol) Hexafluor-2-butin (**2**), verschließt gasdicht und läßt 5 d bei 20°C rühren. Danach wird die Reaktionslösung filtriert (D4), das Solvens i.Vak. entfernt, der Rückstand fünfmal mit je 50 ml Dichlormethan eluiert und Unlösliches abfiltriert (D4). Die vereinigten Extrakte werden säulenchromatographisch gereinigt [(15 × 2.5 cm), Kieselgel (Merck Si 60, 60–200 μm), Elution mit CH_2Cl_2 , einzige Fraktion]. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt; aus dem öligen Rückstand bilden sich innerhalb mehrerer Wochen bei -30°C orangefarbene Kristalle, die mit *n*-Hexan gewaschen und aus Toluol umkristallisiert werden. Ausb. 18 mg (3%), Zers. - P. 127°C . – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CF}_3) = 1211, 1198, 1183, 1164$. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.19$ (m, CH_3), 2.04 (m, CH_2), 7.41 (m, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.5$ (m, CH_3), 21.8 (m, CH_2), 128.0–134.0 (m, C_6H_5). – $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, -30°C): $\delta = 93.9$ (d, $^3J_{\text{pp}} = 15$ Hz, PEt_2), 40.6 (m, PPh_3). – MS (FD), m/z : 794 [M^+]. – $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{CoF}_{12}\text{OP}_2\text{S}$ (794.5); ber. C 46.87, H 3.17; gef. C 46.71, H 2.96.

*Kristallstrukturanalyse von **3***^[12]: Einkristall aus Toluol: $0.15 \times 0.15 \times 0.3$ mm; Vierkreisdiffraktometer P4 der Fa. Siemens; MoK_α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.073$ pm). $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{CoF}_{12}\text{OP}_2\text{S}$; Molmasse 794.47; Raumgruppe $P\bar{1}$; Gitterkonstanten $a = 1014.0(2)$, $b = 1045.8(3)$, $c = 1773.4(4)$ pm, $\alpha = 82.45(2)$, $\beta = 76.71(2)$, $\gamma = 62.08(2)^\circ$; $d_{\text{ber.}} = 1.632$ g/cm³; $V = 1616.5(6) \cdot 10^6$ pm³; $Z = 2$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.781$ mm⁻¹; Meßtemperatur 173 K; Meßbereich $2\theta = 4 - 50^\circ$; ω -Scan; Scan-Geschwindigkeit: variabel (5.3–29.3°/min in ω); h, k, l : $-12 \rightarrow 12, -12 \rightarrow 12, -21 \rightarrow 21$; Gesamtzahl der gemessenen Reflexe: 11366; symmetrieunabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$: 2249; verfeinerte Parameter: 433. Die Lösung der Struktur erfolgte mittels Patterson-Synthese^[13]. Alle Atome (außer H-Atome) wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch positioniert (Riding-Model). Die Fehlordnung bei Atom C31 konnte durch Splitpositionen nicht gelöst werden. Max. und min. Restelektronendichte: 0.72 bzw. -0.37 eÅ⁻³. Der *R*-Wert ergab sich zu 0.048 ($R_w = 0.044$). $S = 0.63$.

[1] LXXXIV. Mitteilung: E. Lindner, C. Haase, H. A. Mayer, M. Kemmler, R. Fawzi, M. Steimann, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.

[2] E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1986**, 39, 237–279.

[3] E. Lindner, V. Käss, H. A. Mayer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 783 bis 790; E. Lindner, V. Käss, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 460–462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 448–450.

[4] E. Lindner, K. E. Frick, M. Stängle, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 53–58.

[5] E. Lindner, T. Schlenker, R. Fawzi, C. Maichle, *J. Organomet. Chem.* **1993**, im Druck.

[6] J. A. Potenza, R. Johnson, D. Williams, B. H. Toby, R. A. Lancette, A. Efraty, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1981**, 37, 442–444.

[7] W. Oberhansli, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 150–157.

- ^[8] L. F. Dahl, W. Oberhansli, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 629–637.
- ^[9] E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3281 bis 3288.
- ^[10] E. Lindner, R.-M. Jansen, H. A. Mayer, R. Fawzi, *Organometallics* **1989**, *8*, 2355–2360.
- ^[11] E. Lindner, K. E. Frick, R. Fawzi, W. Hiller, M. Stängle, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1075–1083.
- ^[12] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57367, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ^[13] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PC*, Universität Göttingen, **1992**.

[207/93]