

Preliminary communication

**Ein neuer Koordinationstyp bei acyclischen Phosphaalkenen:
 $F_3CP=C(F)NMe_2$ als $(\eta^1-\mu_2)$ 4e-Donator ***

Joseph Grobe *, Duc Le Van, Bernt Krebs, Roland Fröhlich und Anke Schiemann

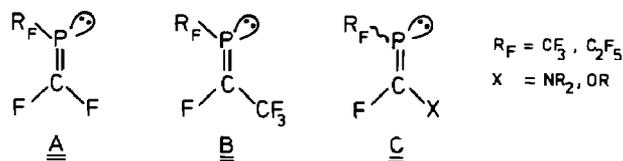
Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster,
 Wilhelm Klemm-Strasse 8, D-4400 Münster (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. März 1990)

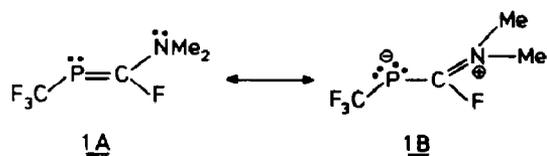
Abstract

The chromium complex $Cr(CO)_5[F_3CP=C(F)NMe_2]$ (**2**) in chloroform solution is slowly transformed at room temperature to give the binuclear system $[(CO)_5Cr]_2-[F_3CP=C(F)NMe_2]$ (**3**) besides the C-amino substituted phosphalkene $F_3CP=C(F)NMe_2$ (**1**). The yield of this process amounts to 21% within 6 months. The X-ray diffraction analysis of **3** reveals a so far unknown coordination mode of acyclic phosphalkenes: **1** operates as $(\eta^1-\mu_2)$ 4e donor.

Die Eigenschaften der Fluorphosphaalkene A–C sind stark abhängig von der Natur der Substituenten am sp^2 -C-Atom [2]. So nimmt beim Übergang von A nach C der "Verwandtschaftsgrad" zu Fluorolefinen bzw. zu organosubstituierten Phosphaalkenen $PR=CR'R''$ ($R, R', R'' = \text{Alkyl, Aryl, SiMe}_3$) [3] drastisch ab. Das



C-Aminoderivat $F_3CP=C(F)NMe_2$ (**1**) reagiert im Unterschied zu A oder B z.B. nicht mit H-aciden Reagenzien oder 1,3-Dienen; seine Struktur entspricht eher der zwitterionischen Grenzform **1B** als der olefinischen **1A** [4,5].



* XXIV. Mitteilung der Reihe "Reaktive E=C(p-p) π -Systeme"; XXIII. Mitt.: Ref. [1].

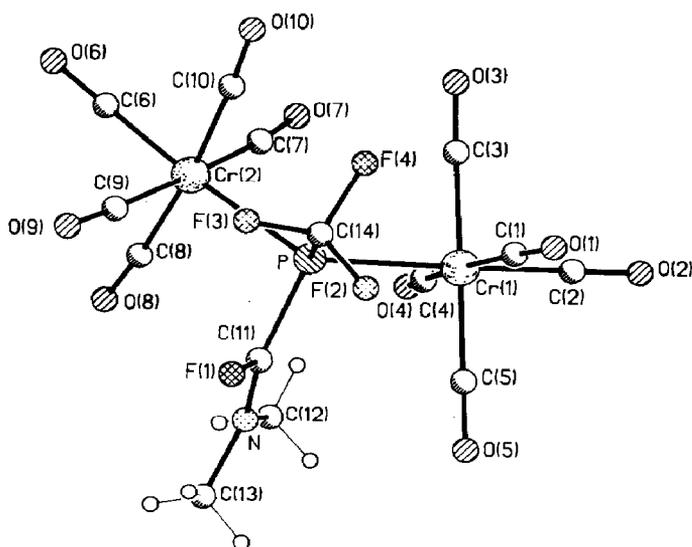


Fig. 1. Molekülstruktur des Zweikernkomplexes 3; ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Valenzwinkel [°]: Cr(1)–P 2.459(2), Cr(2)–P 2.457(2), P–C(11) 1.859(5), P–C(14) 1.906(6), C(11)–F(1) 1.311(6), C(11)–N 1.278(6), C(12)–N 1.447(7), C(13)–N 1.468(7), C(14)–F(2) 1.329(9), C(14)–F(3) 1.326(7), C(14)–F(4) 1.354(6); Cr(1)–P–C(11) 113.5(2), Cr(1)–P–Cr(2) 127.5(1), Cr(2)–P–C(11) 104.6(2), Cr(1)–P–C(14) 105.2(2), Cr(2)–P–C(14) 107.4, C(11)–P–C(14) 93.2(2), P–C(11)–F(1) 116.7(3), P–C(11)–N 129.6(4), F(1)–C(11)–N 113.7(4), C(11)–N–C(12) 122.4(4), C(11)–N–C(13) 123.3(5), C(12)–N–C(13) 114.3(4).

wie bei 2 verursacht die sterische Wechselwirkung der CF_3 -Gruppe mit *cis*-ständigen CO-Liganden im Kristall unterschiedliche CF-Abstände (1.326; 1.329; 1.354 Å).

Die in dieser Arbeit gewonnenen Strukturinformationen erweitern die Koordinationschemie von acyclischen Phosphaalkenen um zwei interessante Aspekte:

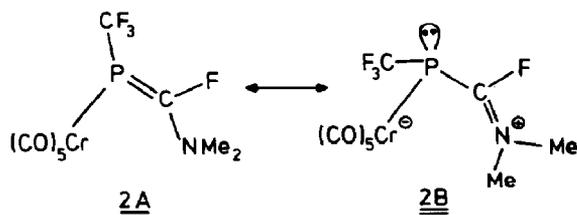
1. Die aus der Konstitution des Einkernkomplexes $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{F}_3\text{CP}=\text{C}(\text{F})\text{NMe}_2]$ (2) abgeleiteten Bindungsverhältnisse, die sich am besten in der Grenzform 2B widerspiegeln, werden durch die Umwandlung in das Zweikernsystem 3 bestätigt.

Tabelle 1

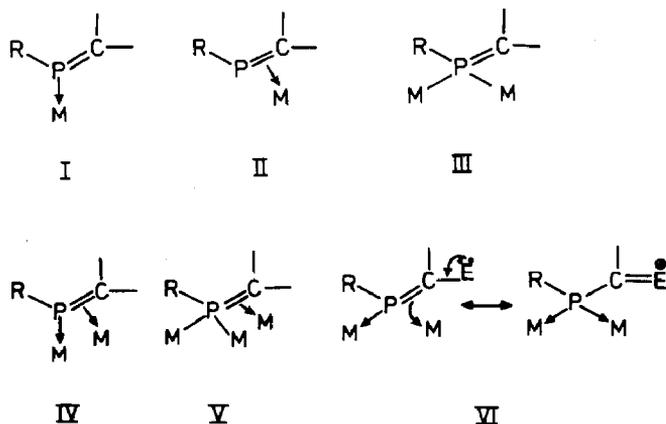
Strukturparameter ^a des Phosphaalkens 1, des Einkernkomplexes 2 und des Zweikernkomplexes 3

Verb.	$d(\text{PC})$ [Å]	$d(\text{CN})$ [Å]	$d(\text{CF})$ [Å]	$d(\text{PC} + \text{CN})$ [Å]	$\angle \text{CP}=\text{C}$ [°]	$d(\text{CrP})$ [Å]
1	1.744	1.311	1.338	3.055	97.0	–
2	1.805	1.288	1.329	3.093	94.1	2.454
	1.797	1.288	1.328	3.085	94.9	2.445
3	1.859	1.278	1.311	3.137	93.2	2.457 2.459

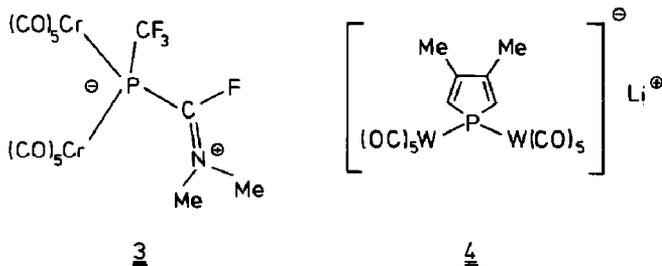
^a Daten von 1 und 2 nach Literatur [4].



2. 3 is das erste Beispiel eines neuen Koordinationstyps (VI) von Phosphaal-kenderivaten $[(\eta^1-\mu_2) 4e\text{-Donator}]$, der die in der Literatur beschriebenen Möglichkeiten I–V [6] ergänzt.



Aus der Molekülstruktur läßt sich auch für 3 eine zwitterionische Formulierung mit delokalisierte Anionenladung als beste Beschreibung des Bindungssystems ableiten. Eine ähnliches, allerdings anionisches $(\eta^1-\mu_2)4e\text{-Donorsystem}$ liegt nach spektroskopischen Befunden offensichtlich in dem von Mathey und Mitarbeitern [11] beschriebenen Phospholenid-Komplex 4 vor.



Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 J. Grobe und D. Le Van, Chem. Ber., 123 (1990) im Druck.
- 2 J. Grobe, M. Hegemann und D. Le Van, Z. Naturforsch. B, 45 (1990) 148, und dort zitierte Literatur.

- 3 R. Appel und F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem.*, 33 (1989) 259; L.N. Markowski und V.D. Romanenko, *Tetrahedron*, 45 (1989) 6019.
- 4 J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, B. Krebs und M. Dartmann, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 655.
- 5 J. Grobe, D. Le Van und J. Nientiedt, *New J. Chem.*, 13 (1989) 363.
- 6 J.F. Nixon, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1327.
- 7 Vermutlich scheitert die Bildung von **3** aus **2** und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ an der langen Reaktionsdauer, da die $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Vorstufen nur begrenzt haltbar sind.
- 8 Kristalldaten von **3**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a 9.480(2), b 22.080(6), c 9.759(2) Å, $\beta = 91.21(3)^\circ$, $Z = 4$, V 2042.3 Å³, 2471 Reflexe, 289 Variable, $R(R_w) = 0.0478$ (0.0416); Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, 2θ - θ -Scan, direkte Methoden (MULTAN), alle Atome ausser H anisotrop. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldhafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54525, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 H.J. Platas, J.M. Stewart und S.O. Grim, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 265; T.C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C.H. Stam und A. van Herk, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) 211; G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H.G. Schmid, *ibid.*, 160 (1978) 59; J. von Seyerl, D. Neugebauer und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3637.
- 10 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Auflage, Clarendon Press, Oxford, 1975, S. 234 ff.
- 11 S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 826.