

Preliminary communication

EIN UNERWARTET UNSYMMETRISCHER DREIKERN-CLUSTER:
 SYNTHESE UND STRUKTUR VON $[(\text{CO})_2\text{Co}-\mu\text{-PMe}_2]_3$

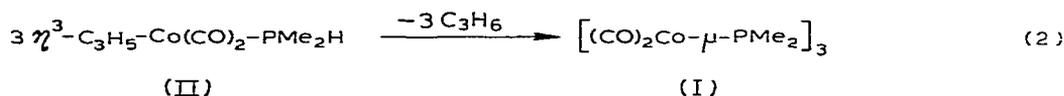
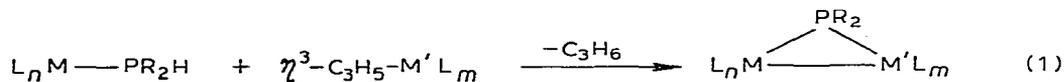
E. KELLER und H. VAHRENKAMP*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg (B.R.D.)
 (Eingegangen den 18. Mai 1978)

Summary

The title complex is formed by the propene elimination method from $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{-Co}(\text{CO})_3$ and Me_2PH via the unstable intermediate $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{-Co}(\text{CO})_2\text{-PMe}_2\text{H}$. Whereas its NMR spectra suggest a symmetrical structure with D_{3h} symmetry, its crystal structure determination reveals a triangular cluster with grossly nonequivalent $(\text{CO})_2\text{Co}$ resp. PMe_2 units.

Verbrückende Phosphor- oder Arsenliganden können in weitem Rahmen die Stereochemie [1] und Reaktivität [2] von Verbindungen mit Metall—Metall-Bindungen verändern. Die Bedeutung dieser Tatsache für stöchiometrische wie für katalytische [3] Reaktionen veranlasst uns zur Suche nach neuen Synthesen phosphorverbrückter Mehrkernkomplexe. Wir fanden, dass die Propen-Eliminierungs-Methode [4] nach Gl. 1 dabei sehr nützlich ist, da sie Cluster mit bis zu fünf Metallatomen liefern kann [5]. Wir stellen hier den ersten Fall einer solchen Reaktion vor, bei dem beide funktionellen Gruppen der Gl. 1 an dasselbe Metallatom gebunden sind: η^3 -Allyl-tricarbonylkobalt und Dimethylphosphin bilden die instabile Zwischenstufe (II), die Propen abspaltet unter Bildung des Titelkomplexes Tris(μ_2 -dimethylphosphido)-hexacarbonyl-*triangulo*-trikobalt (I), vgl. Reaktion 2.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von I in CH_2Cl_2 zeigt ein Pseudoquartett bei δ 1.93 ppm (int. TMS) mit einer virtuellen Kopplungskonstante von 8.4 Hz. Gleichermassen ist das $^1\text{H-entkoppelte}$ $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal der PMe_2 -Gruppen ein Pseudoquartett bei δ 25.3 ppm (int. TMS) mit einer virtuellen Kopplungskonstante von 6.6 Hz. Das $^1\text{H-entkoppelte}$ $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt ein einzelnes breites Signal bei δ 234 ppm (ext. H_3PO_4). Diese Beobachtungen lassen auf drei chemisch äquivalente PMe_2 -Gruppen schliessen*, woraus für I eine symmetrische $D_{3h}(\bar{6}m2)$ -Struktur mit allen Kobalt- und Phosphoratomen in einer Ebene folgen würde**. Das IR-Spektrum von I im CO-Bereich (in Cyclohexan 2026(Sch), 2018s, 1994(Sch), 1987sst, 1975sst, 1957s, 1937m, 1927 cm^{-1} ss) entspricht jedoch nicht dieser Annahme. Deshalb wurde die Kristallstruktur von I bestimmt.

Kristalldaten: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Co}_3\text{O}_6\text{P}_3$, Mol.-Gew., 528.0, tetragonal, $a = 1825.4(5)$, $c = 1250.1(7)$ pm, $V = 4.165(9)$ nm^3 , $d_{\text{ber}} = 1.68$ für $Z = 8$, $d_{\text{gef}} = 1.60$ g/cm^3 , Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$, Mo- K_{α} -Strahlung, $\mu = 27.0$ cm^{-1} , 1705 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$, Lösung mit Patterson- und Fourier-Methoden, R (Einheitswichtung) = 0.641.

Die Moleküle von I, vgl. Fig. 1a und 1b, sind in jeder Hinsicht sehr unsymmetrisch: die Bindungslängen im Kobalt-Dreieck, die Orientierung der PCoCo -Dreiecke und die Anordnung der CO-Gruppen sind jeweils verschieden. Unter Vernachlässigung der Metall-Metall-Bindungen kann die Koordination an den Kobaltatomen sehr grob als tetraedrisch bezeichnet werden. Es ist nicht unmittelbar einzusehen, warum drei solche Tetraeder nicht in symmetrischer Weise miteinander zu verknüpfen sein sollten, denn Trimere des Typs $[\text{L}_3\text{M}-\mu\text{-EX}_2]_3$, z.B.

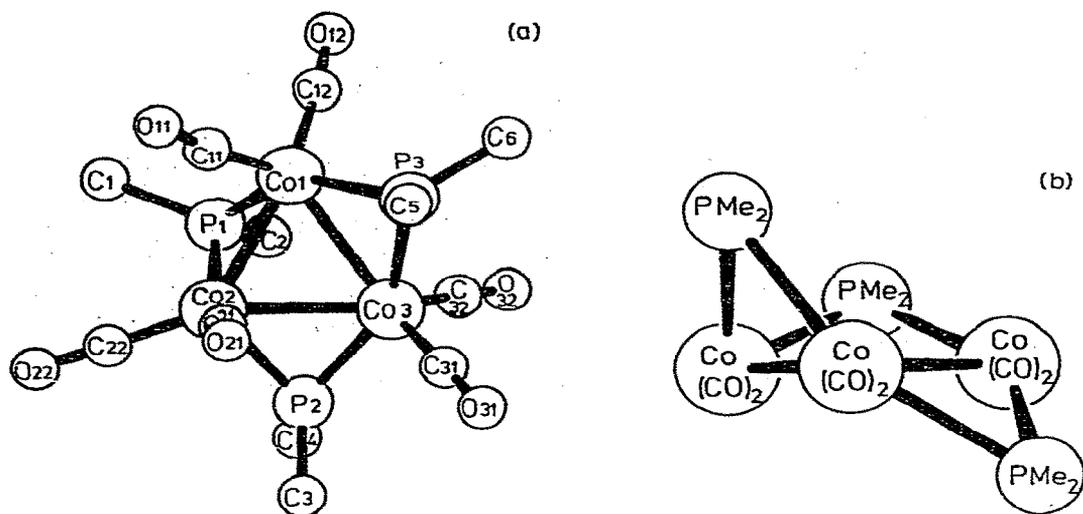


Fig. 1. (a) Molekülstruktur von I im Kristall. (b) Seitenansicht des Co_3P_3 -Gerüsts von I. Wichtige Bindungslängen: $\text{Co}(1)-\text{Co}(2) = 251.4(2)$, $\text{Co}(1)-\text{Co}(3) = 267.3(2)$, $\text{Co}(2)-\text{Co}(3) = 263.3$, $\text{Co}-\text{P} = 216.5 \pm 2$, $\text{Co}-\text{C} = 177 \pm 3$, $\text{C}-\text{O} = 114 \pm 2$, $\text{P}-\text{C} = 185 \pm 2$ pm; Bindungswinkel: $\text{Co}(1)-\text{Co}(2)-\text{Co}(3) = 62.54(6)^\circ$, $\text{Co}(2)-\text{Co}(3)-\text{Co}(1) = 56.55(6)^\circ$, $\text{Co}(3)-\text{Co}(1)-\text{Co}(2) = 60.91(6)^\circ$, $\text{Co}-\text{Co}-\text{P} = 53.0 \pm 1.7^\circ$. Die Winkel zwischen der Co_3 -Ebene und den Co_2P -Ebenen sind für $\text{P}(1) = 110.0^\circ$, für $\text{P}(2) = 156.3^\circ$, für $\text{P}(3) = 137.0^\circ$.

* Bezügl. des Pseudo-Quartetts, vgl. [6].

** Für das vergleichbare, unvollständig charakterisierte $\{(\text{CO})_2\text{CoP}(\text{CF}_3)_2\}_3$, vgl. [7].

$[(\text{CO})_3\text{Ru}-\text{GeMe}_2]_3$ [8], oder des Typs $[\text{LM}-\mu\text{-EX}_2]_3$, z.B. $[\text{Ph}_3\text{Ppt}-\text{SO}_2]_3$ [9], besitzen ein planares M_3E_3 -Skelett. Der in I vorliegende Typ $[\text{L}_2\text{M}-\mu\text{-EX}_2]_3$ unterscheidet sich aber von den beiden anderen Typen in einer Hinsicht: Während bei $[\text{L}_3\text{M}-\mu\text{-EX}_2]_3$ und $[\text{LM}-\mu\text{-EX}_2]_3$ jede M-L-Bindung in den Bereich geringster sterischer Hinderung zwischen benachbarten E-X-Bindungen zeigt und umgekehrt, würden in $[\text{L}_2\text{M}-\mu\text{-EX}_2]_3$ mit planarem M_3E_3 -Gerüst die M-L- und E-X-Bindungen etwa gleiche Winkel mit der M_3E_3 -Ebene bilden. Dabei scheint im Kristall von I die Minimisierung intramolekularer sterischer Hinderungen stärker strukturbestimmend zu sein als die zunächst vorhandene Gleichheit der drei Kobalt-Kobalt- und sechs Kobalt-Phosphor-Wechselwirkungen. Unseres Wissens ist I der erste Fall einer $[\text{L}_2\text{M}-\mu\text{-EX}_2]_3$ -Struktur, doch scheint in $\text{Pd}_3(\text{CN}-t\text{-Bu})_5(\mu_2\text{-SO}_2)_2$ [10] das Pd_3S_2 -Skelett aus demselben Grund nichtplanar zu sein.

Die Diskrepanz zwischen den Raumtemperatur-NMR-Spektren von I und dessen Struktur im festen Zustand deutet auf ein fluktuierendes Verhalten hin. Dabei würden die PMe_2 -Gruppen rasch von einer Seite der Co_3 -Ebene auf die andere klappen. Ein Einfrieren dieser möglichen Bewegung liess sich jedoch bis herab zu -90°C dem ^1H -NMR-Spektrum von I nicht entnehmen.

Darstellung von I

2.5 g (13.5 mmol) $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ und 16 ml einer 1.2 M-Lösung von Me_2PH in Benzol wurden bis zur Beendigung der Gasentwicklung etwa 3 Std. gerührt. Dann liess sich in Lösung das instabile $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2\text{PMe}_2\text{H}$ (II) spektroskopisch nachweisen. Anschliessend wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand zur Vervollständigung der Reaktion 2 über Nacht stehengelassen. Dann wurde mit 6×10 ml Benzol/Hexan (1/4) extrahiert und der Extrakt über eine 2×100 cm-Kieselgel-Säule mit Benzol/Hexan (1/4) chromatographiert. Nach einem kurzen gelben Vorlauf wurde die tiefgrüne Fraktion gesammelt und eingengt. Umkristallisation des Rückstandes aus Hexan bei -30°C lieferte 0.47 g (20%) schwarzes, kristallines I von Schmp. $188\text{--}190^\circ\text{C}$ (Zers.). (Gef.: C, 27.30; H, 3.61; O, 18.41; Molgew., 528 (MS). $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Co}_3\text{O}_6\text{P}_3$ ber.: C, 27.30; H, 3.44; O, 18.18%. Molgew., 528.0).

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Wir danken Dr. K. Steinbach, Universität Marburg, für das Massenspektrum und Dr. W. Gronski und Dipl. Chem. H. Beurich für die NMR-Spektren.

Literatur

- 1 L.F. Dahl, E. Rodulfo de Gil und R.D. Feltham, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 1653; E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 110 (1977) 430.
- 2 H.J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 110 (1977) 1195, 1206.
- 3 H.J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, Angew. Chem., 89 (1977) 197; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 188.
- 4 B.C. Benson, R. Jackson, K.K. Joshi und D.T. Thompson, Chem. Commun., (1968) 1506.
- 5 E. Keller und H. Vahrenkamp, Angew. Chem., 89 (1977) 738; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 731.
- 6 E.G. Finer, R.K. Harris, M.R. Bond, R. Keat und R.A. Shaw, J. Mol. Spectroscopy, 33 (1970) 72.

- 7 R.C. Dobbie und C. Whittaker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 2427.
- 8 J. Howard und P. Woodward, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3648.
- 9 D.C. Moody und R.E. Ryan, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1052.
- 10 S. Otsuka, Y. Tatsuno, M. Miki, T. Aoki, M. Matsumoto und K. Nakatsu, *Chem. Commun.*, (1973) 445.