

Preliminary communication

(R)(R')P≡Co(CO)₃, ein neutraler Phosphenium-Ion-Komplex mit Phosphor–Cobalt-Mehrfachbindung

Heinrich Lang ^{*} und Olli Orama

Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg (B.R.D.)

(Eingegangen den 19. Mai 1989)

Abstract

The reaction of (2,6-^tBu₂-4-MeC₆H₂O)P(Cl)(C≡CPh) with Co₂(CO)₈ yields the neutral phosphenium ion complex (R)(R')P≡Co(CO)₃ (R = 2,6-^tBu₂-4-MeC₆H₂O; R' = (η²-C≡CPh)Co₂(CO)₆), a compound with a phosphorus cobalt double bond.

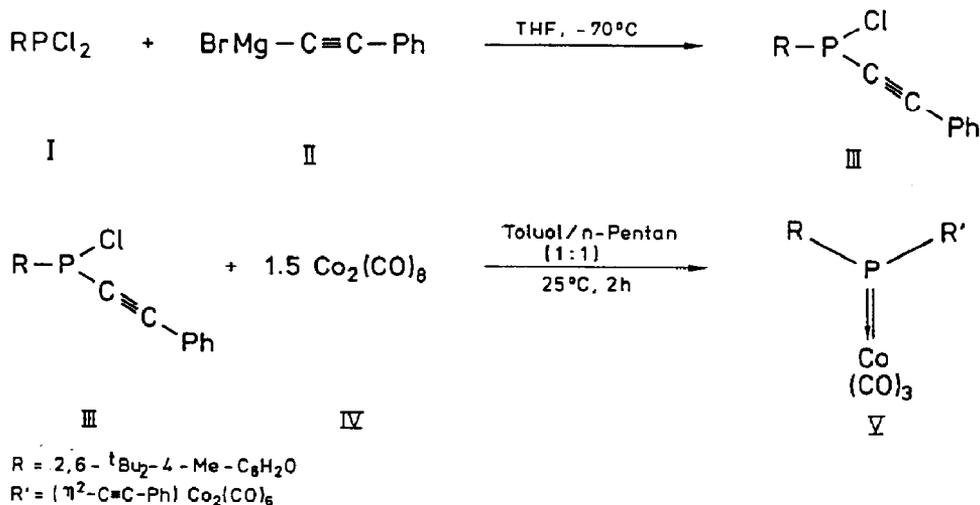
X=C-, X≡C- und X=X-Mehrfachbindungen (X = B, Si, Ge, Sn, P, As, Sb) lassen sich durch sterisch anspruchsvolle organische Liganden wie (Me₃Si)₃C, 2,4,6-^tBuC₆H₂ oder durch Metall-Koordination an M(CO)_n- (M = Cr, Mo, W, n = 5; M = Fe, n = 4; M = Ni, n = 3) bzw. CpM(CO)₂- (M = Fe, Ru) Fragmente stabilisieren [1].

Wir berichten hier über die Einführung einer Schutzgruppe, die eine Kombination der oben genannten Möglichkeiten darstellt: Durch η²-side-on Koordination des Phenylethinyl-Liganden in (2,6-^tBu₂-4-MeC₆H₂O)P(Cl)(C≡CPh) (III) an "Co₂(CO)₆" können Cobalt–Kohlenstoff–Tetraeder-Cluster-Einheiten aufgebaut werden, die sich durch ihre raumerfüllenden Eigenschaften besonders gut für die Stabilisierung reaktiver Bindungen eignen sollten.

(2,6-^tBu₂-4-MeC₆H₂O)PCl₂ (I) [2] reagiert mit BrMgC≡CPh (II) bei –70 °C in THF in sehr guter Ausbeute zu (2,6-^tBu₂-4-MeC₆H₂O)P(Cl)(C≡CPh) (III) [3]. Nachfolgende reduktive Enthaloxygenierung von III mit 1.5 Moläquivalenten Co₂(CO)₈ (IV) ergibt in 87%iger Ausbeute V [4*].

V stellt ein Beispiel eines neutralen Phosphenium-Ion-Komplexes des Typs (R)(R')P≡ML_n (R, R' = einbindiger organischer Rest, ML_n = 15-e-Metallfragment) [5–7] dar und ist die erste terminale Phosphenium-Ion-Verbindung mit einer Cobalt–Phosphor-Mehrfachbindung.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Den ersten Hinweis auf das Vorliegen eines trigonal planar koordinierten Phosphoratoms liefert das ^{31}P -NMR-Spektrum: V zeigt seine ^{31}P -Resonanz bei 340 ppm, in einem Bereich der typisch für Phosphor-Metall-Mehrfachbindungen ist [4*-7].

Zum endgültigen Beweis der trigonal planaren Koordination des Phosphoratoms in V wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Fig. 1) [8*].

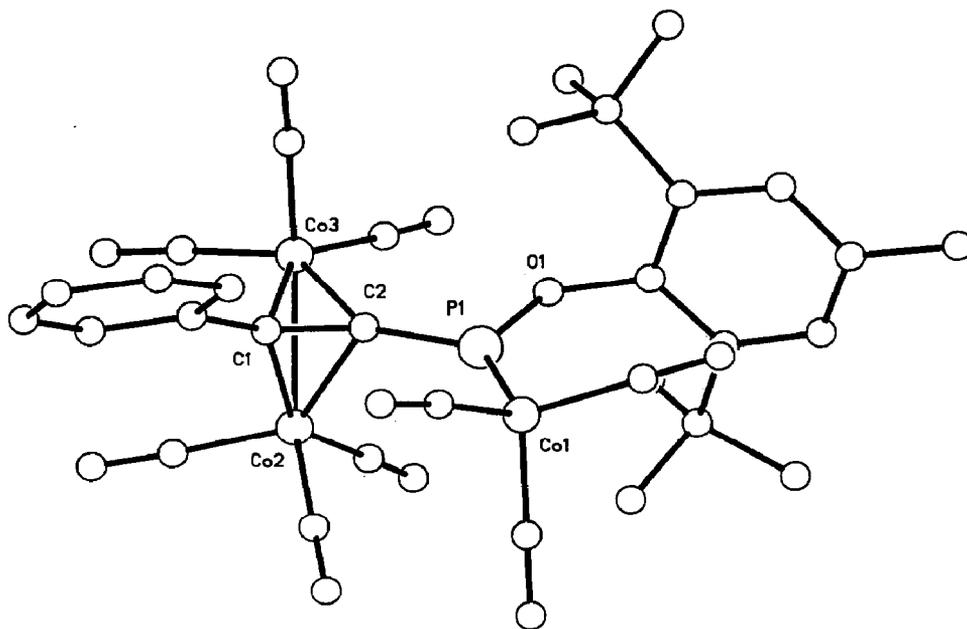


Fig. 1. Molekülstruktur von V im Kristall. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (Grad): P(1)-Co(1): 201.0(3), P(1)-O(1): 164.1(6), P(1)-C(2): 176.6(9), C(1)-C(2): 135(1), Co(2)-Co(3): 247.6(2); O(1)-P(1)-C(2): 96.6(4), C(2)-P(1)-Co(1): 133.2(3), Co(1)-P(1)-O(1): 130.2(2), P(1)-C(2)-C(1): 140.5(8).

Die Röntgenstrukturanalyse von V zeigt, dass das Phosphorzentrum trigonal planar koordiniert ist (Winkelsumme 360°). Der P-Co-Abstand beträgt 201.0 pm und ist im Vergleich mit $\text{Co}_2(\text{CO})_5[\mu\text{-PN}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}]_2$ [6b] um ca. 4 pm verkürzt. In μ_2 -, μ_3 - bzw. μ_4 - [9–11] phosphido-verbrückten Cobalt-Cluster-Verbindungen werden dagegen P-Co-Bindungslängen zwischen 213–225 pm gefunden. Der sehr kurze P-Co-Abstand (201.0 pm, Fig. 1) weist auf einen starken Mehrfachbindungsanteil in V hin und lässt eine vielfältige Folgechemie erwarten.

Literatur

- (a) M. Pilz, J. Allwohn, R. Hunhold, W. Massa und A. Berndt, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1379; (b) N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede und G. Müller, *Organometallics*, 6 (1987) 32 und dort zit. Lit.; (c) J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.*, 21 (1982) 241; (d) S. Masamune, Y. Eriyama und T. Kawasa, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 584 und dort zit. Lit.; (e) R. Appel, F. Knoll und I. Rupprecht, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 731; (f) M. Regitz und P. Binger, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1484; (g) A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 386; (h) A. H. Cowley, *Polyhedron*, 3 (1984) 389; (i) O. J. Scherer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 905, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 924; (j) G. Huttner, *Pure and Appl. Chem.*, 58 (1986) 585; (k) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406.
- E.E. Nifant'ev, D.A. Predvoditelev, A.P. Tuseev, M.K. Grachev und M.A. Zolotov, *Zh. Obsh. Khim.*, 50 (1980) 1702.
- H. Lang und M. Leise, Publikation in Vorbereitung.
- IR(n-Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2099\text{s}, 2069\text{vs}, 2044\text{vs}, 1988\text{s}, 1978\text{m}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 1.41(\text{s}, 18\text{H}), 2.33(\text{s}, 3\text{H}), 7.13(\text{s}, 2\text{H}), 7.3\text{--}7.4(\text{m}, 3\text{H}), 7.8\text{--}7.9(\text{m}, 2\text{H})$; $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 80.015 MHz): $\delta = 340(\text{s}, 1\text{P})$; Fp = 126°C (Zers.); Von V liegt eine korrekte Elementaranalyse vor.
- (a) W. Malisch, K. Jörg, U. Hofmockel, M. Schmeusser, R. Schemm und W.S. Sheldrick, *Phosphorus Sulfur*, 30 (1987) 205; (b) W. Malisch, K. Jörg, E. Gross, M. Schmeusser und A. Meyer, *Phosphorus Sulfur*, 26 (1986) 25; (c) K. Jörg, W. Malisch, W. Reich, A. Meyer und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 92; (d) D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, U. Hofmockel, S. Quashie, A.H. Cowley, A.M. Arif, B. Krebs und M. Dartmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 1687; (e) E. Gross, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch und R. Boese, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 738.
- (a) L.D. Hutchins, R.T. Paine und C.F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4521; (b) L.D. Hutchins, R.W. Light und R.T. Paine, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 266; (c) D.A. Dubois, E.N. Duesler und R.T. Paine, *Organometallics*, 2 (1983) 1903; (d) L.D. Hutchins, E.N. Duesler und R.T. Paine, *Organometallics*, 3 (1984) 399; (e) L.D. Hutchins, H.U. Reisacher, G.L. Wood, E.N. Duesler und R.T. Paine, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 229.
- R.T. Baker, J.F. Whitney und S.S. Wreford, *Organometallics*, 2 (1983) 1049.
- Raumgruppe *Pbca*, $a = 4102(2)$, $b = 1703.4(9)$, $c = 983.5(4)$ pm, $V = 6872 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 8$; 3590 unabhängige Reflexe ($2.5 \leq 2\theta \leq 56^\circ$), 3225 beobachtet ($I \geq 2\sigma$), $R_1 = 0.075$, $R_2 = 0.059$; Lösung und Verfeinerung: Programmsystem SHELXTL-PLUS.
Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53756, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- E. Keller und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 537.
- H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, I. Jibril, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 137 und dort zit. Lit.
- R.C. Ryan und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6904.