

Journal of Organometallic Chemistry, 393 (1990) C17–C19
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21110PC

Preliminary communication

Isomerisierung eines 1-Cobalta-2-Phospha-1,3-Diens zu Tricarbonyl(1-phosphaallyl)cobalt

Heinrich Lang * und Michael Leise

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 30. Mai 1990)

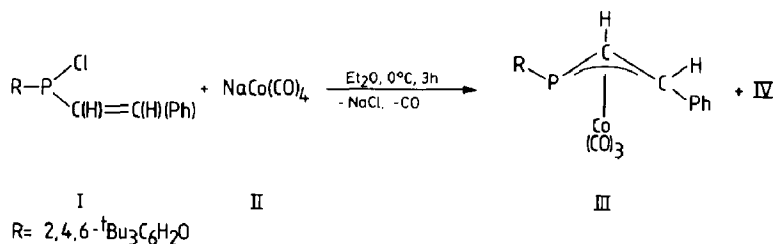
Abstract

The reaction of $(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})]\text{P}\text{Cl}$, **I**, with $\text{NaCo}(\text{CO})_4$, **II**, yields the tricarbonyl(1-phosphaallyl)cobalt complex $\eta^3\text{-}[(\text{R})\text{P}^-\text{C}(\text{H})^-\text{C}(\text{H})\text{-}(\text{Ph})]\text{Co}(\text{CO})_3$, **III**, ($\text{R} = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) and the bimetallic compound $\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu_2\text{-P}(\text{R})[\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})(\text{Ph})]\}_2$, **IV**, ($\text{R} = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$). The formation of **III** and **IV** from the 1-cobalta-2-phospha-1,3-dien intermediate $(\text{CO})_3\text{Co}=\text{P}(\text{R})\text{-C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})(\text{Ph})$ (**V**) is discussed: Isomerization of **V** gives the 1-phosphaallyl complex **III**, whereas dimerization of **V** yields **IV**.

Phosphaallyl-Komplexe vom Typ $\eta^3\text{-}[(\text{R})\text{P}^-\text{C}(\text{H})^-\text{P}(\text{R})]\text{ML}_n$ ($\text{ML}_n = \text{Fe}(\text{CO})_3$, $\text{Co}(\text{CO})_3$, NiCp) [1] und $\eta^3, \eta^1\text{-}\{[(\text{CO})_5\text{W}]\text{P}(\text{R})^-\text{C}(\text{H})^-\text{C}(\text{H})(\text{R}')\}\text{MCp}(\text{CO})_n$ ($n = 1$: $\text{M} = \text{Fe}$; $n = 2$: $\text{M} = \text{Mo}$, W ; R , $\text{R}' =$ einbindiger organischer Rest) [2,3]—der Phosphaallyl-Ligand wirkt in diesen Verbindungen als 3- bzw. 5-Elektronen-Donor—werden seit einiger Zeit intensiv bearbeitet.

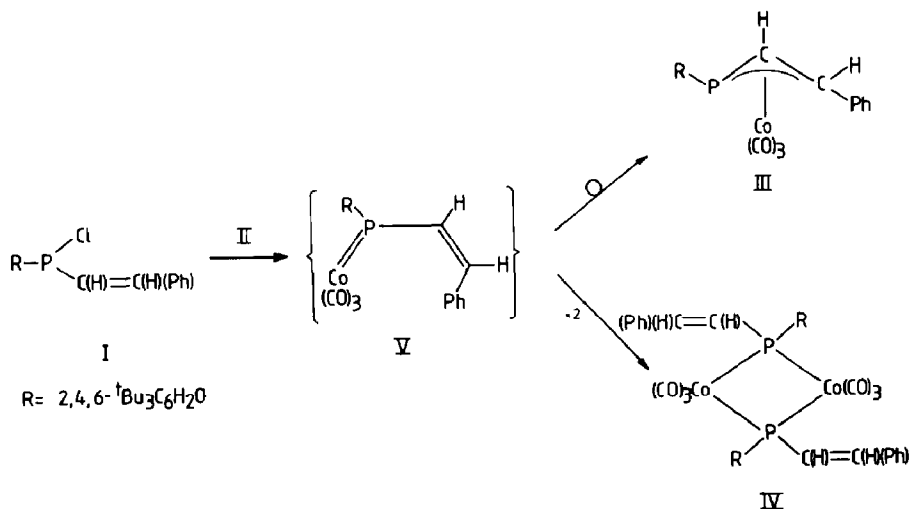
Wir beschreiben hier die Reaktion des Styryl-substituierten Chlorphosphans, $(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})]\text{P}\text{Cl}$, **I**, mit Natrium(tetracarbonyl)cobaltat, **II**, unter Bildung des η^3 -(1-Phosphaallyl)cobalt-Komplexes $\eta^3\text{-}[(\text{R})\text{P}^-\text{C}(\text{H})^-\text{C}(\text{H})(\text{Ph})]\text{Co}(\text{CO})_3$, **III**, und der zweikernigen Verbindung $\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu_2\text{-P}(\text{R})[\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})(\text{Ph})]\}_2$, **IV**. Die intermediäre Bildung eines 1-Cobalta-2-Phospha-1,3-Diens, $(\text{CO})_3\text{Co}=\text{P}(\text{R})\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})(\text{Ph})$ (**V**), wird diskutiert.

$(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})]\text{P}\text{Cl}$, **I**, [4] reagiert mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$, **II**, [1d] in Diethylether bei 0°C zu gelbem Tricarbonyl(1-Phosphaallyl)cobalt, **III**, und olivbraunem $\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu_2\text{-P}(\text{R})[\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})(\text{Ph})]\}_2$, **IV**, ($\text{R} = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$), die nach Chromatographie an Kieselgel und Umkristallisation aus Petroether analysenrein anfallen (Exp. Teil).



Die Elementaranalyse sowie die spektroskopischen Daten (IR-, ¹H-, ³¹P-{¹H}-, ¹³C-{¹H}-NMR, MS) (Exp. Teil) sind in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur von **III** als η³-koordiniertes 1-Phosphaallyl, in dem die drei Atome der PCC-Triade an ein Tricarbonyl-Cobalt-Fragment η³-gebunden sind.

Für die Entstehung von **III** und **IV** aus **I** und **II** ist die intermediäre Bildung eines 1-Cobalta-2-Phospha-1,3-Diens (CO)₃Co=P(R)C(H)=C(H)(Ph), **V**, (R = 2,4,6-^tBu₃C₆H₂O) wahrscheinlich. Aus dieser Zwischenstufe heraus läßt sich die Bildung von **III** und **IV** einfach erklären: (a) Isomerisierung von **V** ergibt **III**. Zu **V** analoge 1-Metalla-2-Phospha-1,3-Diene konnten kürzlich für (CO)₂CpM=P(R)C(H)=C(H)(R') (M = Mo, W; R, R' = org. Rest) dargestellt werden [3,4]. (b) Dimerisierung von **V** ergibt den zweikernigen Komplex Co₂(CO)₆{μ₂-P(R)[C(H)=C(H)(Ph)]}₂, **IV**, (R = 2,4,6-^tBu₃C₆H₂O) [5]. Verbindungen vom Typ **IV** wurden erstmals von Hayter synthetisiert [6].



Die Entstehung von **V** wird durch die Ausbildung einer tief violett farbigen Reaktionslösung zu Beginn der Umsetzung (Reaktion von **I** mit **II**) wahrscheinlich gemacht und findet ihre Parallele in der Reaktion von Phenylethynyl-substituierten Chlorphosphanen mit Natrium(tetracarbonyl)cobaltat bzw. Octacarbonyldicobalt [5].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N₂) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

2.5 g (5.8 mmol) (2,4,6-^tBu₃C₆H₂O)[(Ph)(H)C=C(H)]PCl, I, [4] werden in 100 ml Ether gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zu dieser Reaktionsmischung läßt man 1.13 g (5.8 mmol) NaCo(CO)₄ [1d] in 50 ml Ether tropfen. Es bildet sich eine intensiv violett gefärbte Lösung, die sich innerhalb 3 h oliv-braun färbt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel bei -20 °C chromatographiert (Säulendimension: 20 × 2.5 cm; n-Pentan). Mit Petrolether wird III eluiert. Mit Petrolether/Methylenchlorid (10/1-5/1) wird IV (oliv-braun) erhalten. Nach Umkristallisation aus Petrolether bei -20 °C kann III in Form von gelben Nadeln isoliert werden. Ausbeute: 650 mg (21% bez. auf eingesetztes I). IV [5] wird in 1.3 g (42% bezogen auf eingesetztes I) Ausbeute erhalten.

III: Gef.: C, 64.39; H, 6.87; C₂₉H₃₆CoO₄P (538.51) ber.: C, 64.68; H, 6.74%. Schmp.: 155 °C (Zers.). IR (n-Pentan, CaF₂): ν(CO): 2062vs, 2012s, 2000s cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): 1.33 (S, 9H, *p*-^tBu), 1.61 (S, 18H, *o*-^tBu), 3.87 (DD, *J*(PH) = 13.3 Hz, *J*(HH) = 12.6 Hz, CH=), 6.24 (DD, *J*(PH) = 2.5 Hz, *J*(HH) = 12.6 Hz, CH=), 7.1-7.5 (M, 5H, Ph), 7.36 (S, 2H, C₆H₂). ³¹P-{¹H}-NMR (CDCl₃): 161.3 (S, 1P). ¹³C-{¹H}-NMR (CDCl₃): 31.5 (S, 3C, *p*-^tBu), 32.4 (S, 6C, *o*-^tBu), 34.7 (s, 1C, *ipso-p*-^tBu), 35.8 (S, 2C, *ipso-o*-^tBu), 63.8 (D, 1C, *J*(PC) = 41 Hz, CH=), 79.7 (D, 1C, *J*(PC) = 77 Hz, CH=), 123.6 (S, 2C), 127.4 (S, 2C), 127.9 (S, 1C), 129.0 (S, 2C), 138.6 (D, 1C, *J*(PC) = 9 Hz), 142.0 (S, 2C), 145.6 (S, 1C), 152.4 (D, 1C, *J*(PC) = 9 Hz) [12C, Ph/C₆H₂], 202.4 (S, 3C, Co(CO)). EI-MS [*m/e* (rel. Int.)]: *M*⁺ 538(16), *M*⁺ - CO 510(4), *M*⁺ - 2CO 482(8), *M*⁺ - 3CO 454(60), *M*⁺ - 3CO - C₄H₈ 398(36), *M*⁺ - 3CO - Bu 397(34), *M*⁺ - 3CO - 2C₄H₈ 342(4), Bu₃C₆H₂OH⁺ 262(24), Bu₃C₆H₂OH⁺ - Me 247(100), Bu⁺ 57(100).

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. Dr. G. Huttner für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler sind wir für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn E. Müller für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar.

Literatur

- (a) R. Appel, W. Schuhn und M. Nieger, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 416; (b) R. Appel und W. Schuhn, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 179; (c) R. Appel, W. Schuhn und F. Knoch, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 345; (d) R. Appel, W. Schuhn und F. Koch, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 420.
- (a) C. Hugel-Le Goff, F. Mercier, L. Ricard and F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 325; (b) F. Mercier, C. Hugel-Le Goff und F. Mathey, *Organometallics*, 7 (1988) 955. (c) F. Mercier, J. Fischer und F. Mathey, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 357.
- F. Mercier und F. Mathey, *Organometallics*, 9 (1990) 863.
- H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 389 (1990) 325.
- H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- R.G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 823.