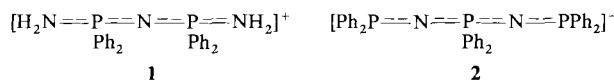


Bildung und Komplexstabilisierung eines neuen kettenförmigen Phosphazan-Anions durch Co^{II}-unterstützte oxidative Umgruppierung von [N(PPh₂)₂]⁻**

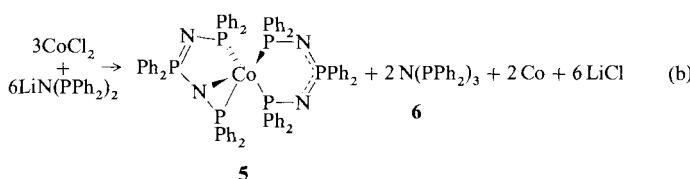
Von Jochen Ellermann*, Jörg Sutter, Falk A. Knoch und Matthias Moll

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

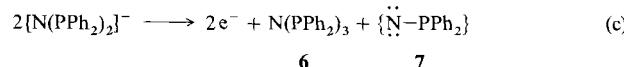
Das lineare Phosphazan-Kation **1**^[1] hat ein großes Synthesepotential und eignet sich insbesondere zur Darstellung von Cyclometallaphosphazenen^[2, 3]. Wir berichten nun über die Bildung des ähnlichen, aber hinsichtlich der Atomabfolge umgekehrten Phosphazan-Anions **2** und seiner Komplexbildung zu einem neuartigen spirocyclischen Cobaltaphosphazanen.



Setzt man wasserfreies Cobalt(II)-chlorid mit Lithiumbis(diphenylphosphino)amid **3**^[4–6] im Molverhältnis 1:2 in siedendem Toluol um, so entsteht überraschenderweise kein Komplex **4** [Gl. (a)], vielmehr wird gemäß Gleichung (b) un-



ter Umgruppierung (Scrambling) des P-N-P-Liganden in **3** das rotschwarze spirocyclische Cobaltaphosphazan **5** gebildet^[7]. Bemerkenswert an diesem Spirocyclus ist, daß er, wie die Kristallstrukturanalyse zeigt (Abb. 1), drei Ringe unterschiedlicher Größe enthält, d. h. daß **2** in **5** sowohl als zweizähniger P- als auch als dreizähniger P- und N-Chelatligand wirkt. Neben **5** entsteht Tris(diphenylphosphino)amin **6**^[8–10] und Cobaltmetall. Cobalt(0) und **5** konnten in den nach Gleichung (b) zu erwartenden Mengen nahezu quanti-



tativ isoliert werden. Dementsprechend ist anzunehmen, daß das Anion von **3** gemäß Gleichung (c) zu **6** unter Bildung des Nitrens **7** oxidiert wird, während Cobalt(II)-chlorid zu Co-

[*] Prof. Dr. J. Ellermann, Dipl.-Chem. J. Sutter, Dr. F. A. Knoch, Dr. M. Moll
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, W-8520 Erlangen
Telefax: Int + 91 31/8573-67

[**] Chemie polyfunktioneller Moleküle, 110. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG und der Riedel de Haen AG gefördert. Herrn Prof. Dr. D. Sellmann danken wir für die Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse. – 109. Mitteilung: J. Ellermann, F. A. Knoch, K. J. Meier, M. Moll, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428, C44–C51.

baltmetall reduziert wird. Das intermediately gebildete **7** wird durch ein weiteres Anion von **3** unter Entstehung von **2** abgefangen, das dann seinerseits mit noch vorhandenem Cobalt(II) zu **5** komplexiert.

Das in **5** enthaltene Cobalt(II)-Ion weist im Festzustand ein verzerrtes Koordinationspolyeder auf, das näherungsweise als N1-überdachtes CoP₄-Tetraeder oder als verzerrte tetragonale Pyramide mit apicalem P3 und einer N1-P1-P4-P6-Basis aufgefaßt werden kann (Abb. 1)^[11]. Beide Formen führen erwartungsgemäß zu einer d⁷-low-spin-Elektronenanzordnung^[12].

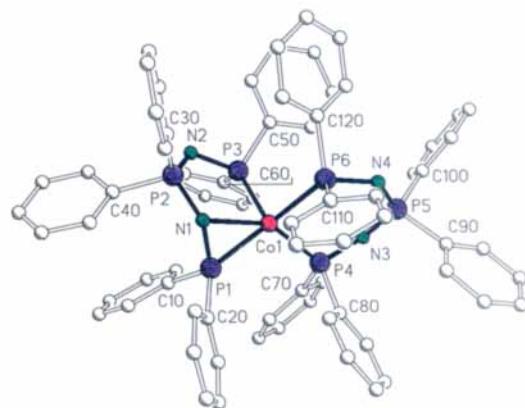


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (ohne H-Atome). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Co1-P1 217.4(1), Co1-P3 234.2(2), Co1-P4 220.6(1), Co1-P6 231.9(1), Co1-N1 221.2(3), P1-N1 165.3(3), P2-N1 163.6(3), P2-N2 158.1(4), P3-N2 165.9(3), P4-N3 162.6(3), P5-N3 159.5(3), P5-N4 158.9(3), P6-N4 162.3(3), P1-Co1-P3 99.6(1), P1-Co1-P4 106.4(1), P3-Co1-P4 110.8(1), P1-Co1-P6 144.8(1), P3-Co1-P6 101.4(1), P4-Co1-P6 92.1(1), P1-Co1-N1 44.3(1), P3-Co1-N1 86.0(1), P4-Co1-N1 149.6(1), P6-Co1-N1 109.7(1), Co1-P1-N1 69.1(1), N1-P2-N2 117.1(2), Co1-P3-N2 106.4(1), Co1-P4-N3 118.0(1), N3-P5-N4 119.0(1), Co1-P6-N4 120.5(1), Co1-N1-P1 66.7(1), Co1-N1-P2 110.5(2), P1-N1-P2 125.6(2), P2-N2-P3 117.9(2), P4-N3-P5 123.4(2), P5-N4-P6 129.2(2).

Die P-N-Bindungslängen liegen alle zwischen den Werten von P-N-Einfach- (177 pm) und P-N-Doppelbindungen (156 pm)^[13], wie sie in Phosphazenen auftreten. Während den Bindungen P2-N2 (158.1 pm), P5-N3 (159.5 pm) und P5-N4 (158.9 pm) vorwiegend Doppelbindungsscharakter zukommt, entsprechen die Abstände P2-N1 (163.6 pm), P1-N1 (165.3 pm), P3-N2 (165.9 pm), P4-N3 (162.6 pm) und P6-N4 (162.3 pm) eher Bindungslängen zwischen Einfach- und Doppelbindung.

Das UV-VIS-Spektrum von **5** (Lösungsmittel: Toluol) ist denen vergleichbarer Cobalt(II)-Komplexe mit tetragonal-pyramidal umgebenem Zentralatom sehr ähnlich^[14, 15]. Man beobachtet eine schwache und zwei intensive Absorptionswellen bei 15850 ($^2A_1 \rightarrow ^2B_2$)^[16] bzw. 21250 ($^2A_1 \rightarrow ^2E$) und 26750 ($^2A_1 \rightarrow ^2B_1$) cm⁻¹ (versuchsweise Zuordnung).

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in wasserfreien, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Verbindung **3** ist nach Lit. [5, 6] erhältlich. Wasserfreies CoCl₂ wurde von Merck-Schuchardt, Hohenbrunn bei München, bezogen.

Zu einer Suspension von **3** (7.625 g, 19.49 mmol) in 75 mL Toluol gibt man wasserfreies CoCl₂ (1.265 g, 9.74 mmol). Nach 5 h Erhitzen und Rühren unter Rückfluß scheiden sich aus der dunkelroten Reaktionsmischung elementares, magnetisches Cobalt und LiCl aus. Man filtriert vom Unlöslichen ab und engt das Filtrat bis auf ein Fünftel seines Volumens ein. Das als rotschwarzer, kristalliner Feststoff ausfallende **5** wird durch Umkristallisieren aus heißem Toluol gereinigt. Abschließend wird 48 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 3.67 g (92%). Einkristalle von **5** wurden durch Überschichten einer gesättigten

Lösung von **5** in CH_2Cl_2 mit *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten. Korrekte C,H,N,P,Co-Elementaranalyse; Zersetzung bei 227 °C. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.51$ (s, 32 H; C_6H_5), 7.70 (s, 4 H; C_6H_5), 7.37 (s, 12 H; C_6H_5), 2.95 (br. s, 12 H; C_6H_5) [12]; $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 131.0$ (s, *C-ortho*; C_6H_5), 128.2 (s, *C-para*; C_6H_5), 127.2 (s, *C-meta*; C_6H_5), 119.5 (br. s, *C-ipso*; C_6H_5) [12]; $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (109.38 MHz, CD_2Cl_2 ; H_3PO_4): $\delta = -150$ (s, Halbwertsbreite 125 ppm) [12]. IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ [17] = 3070 w-m, 3051 m [$\nu(\text{CH})$]; 1584 m, 1478 m-s, 1432 s [$\nu(\text{CC})$]; 1303 m [$\delta(\text{CH})$]; 1192 vs, 1170 s [$\nu(\text{P}=\text{N})$]; 1132 vs [P-sens., q P^V] [18], 1093 s [P-sens. q P^III] [18]; 1046 m-s [$\nu(\text{P}=\text{N})$]; 1026 m [$\delta(\text{CH})$]; 997 m [C_6H_5 -Ringschwing.]; 807 s [$\nu(\text{PN})$]; 735 s [$\gamma(\text{CH})$]; 714 m-s [P-sens. r, P^V] [18]; 693 vs [$\Phi(\text{CC})$] [18]; 676 m-s [$\nu(\text{PN})$]; 568 m, 552 m-s [$\gamma(\text{P}-\text{N}-\text{P})$]; 537 s [P-sens. y, P^V] [18]; 515 s, 490 m-s [P-sens. y, P^III] [18]; 427 m [P-sens. t, $\text{P-C}_6\text{H}_5$] [18]; 368 m, br [$\delta(\text{NP}_2)$]. FD-MS: m/z 1225 (M^+).

Aus dem oben erwähnten Rückstand, bestehend aus LiCl und pyrophorem Cobaltmetall, wird das LiCl mit THF extrahiert und qualitativ nachgewiesen. Das verbleibende Rohcobalt wiegt nach dem Trocknen 362 mg (6.14 mmol; entsprechend 63% der eingesetzten Menge Co) und der Gehalt an reinem Co wird nach Überführen in CoSO_4 komplexometrisch zu 98.5% bestimmt. Nachweis von **6**: Die flüchtigen Bestandteile der vereinigten Filtrate von **5** werden abkondensiert. Anschließendes Eluieren des hellbraunen Rückstands mit 25 mL Toluol und Überschichten der Lösung mit 35 mL *n*-Pentan führt zu einem Kristallkonglomerat von farblosen, klaren, quaderförmigen Kristallen **6**, die in einer mengenmäßig geringen, mikrokristallinen dünnen Schicht von **5** eingebettet sind. Kristalle von **6** wurden mechanisch ausgelernt, abgetrennt und analysiert [10].

Eingegangen am 12. November 1992 [Z 5679]

- [1] D. L. Herring, C. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 428.
- [2] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 477.
- [3] K. V. Katti, H. W. Roesky, M. Rietzel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4032.
- [4] H. Schmidbaur, F. E. Wagner, A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 496.
- [5] J. Ellermann, M. Lietz, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 64.
- [6] A. Schmidpeter, F. Steinmüller, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *579*, 158.
- [7] Benennung nach der a-Nomenklatur: 1.1.3.3.5.5.7.7.9.9.11.11-Dodeca-phenyl-2.4.8.10-tetraaza-6-cobalta-1.3.5.7.9.11-hexaphospho-6-spirotricyclo[5.3.1.0^{6,8}]undecan.
- [8] J. Ellermann, W. Wend, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, C29–C32.
- [9] J. Ellermann, E. Köck, H. Zimmermann, M. Gomm, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 1795.
- [10] Für die weißen Kristalle von **6** wurde eine korrekte C,H,N-Elementaranalyse erhalten. **6** ist aufgrund von MS-, $^1\text{H}\{\text{P}\}$ -NMR-, $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR- und IR-Spektren (KBr) (3 $\nu(\text{PN})$: 873 (w-m), 841 (s), 828 (cm^{-1}) identisch mit einer auf anderer Wege dargestellten [8] und röntgenographisch [9] charakterisierten Probe von $\text{N}(\text{Ph}_2)_3$. Das IR-Spektrum ermöglicht eine schnelle und deutliche Unterscheidung vom isomeren $\text{Ph}_2\text{P-P(Ph)}_2=\text{N-PPPh}_2$; $\nu(\text{P}=\text{N})$: 1160 (s) cm^{-1} . Vgl.: H. Nöth, L. Meinel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *349*, 225; H. Schmidbaur, S. Lauteschläger, F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 173.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **5**: Rotschwarze, prismatische Einkristalle mit den Abmessungen $0.4 \times 0.4 \times 0.3$ mm aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan gewonnen und bei 293 K vermessen. Triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$; $Z = 2$; $a = 1289.4(5)$, $b = 1317.1(6)$, $c = 2036.0(8)$ pm, $\alpha = 82.86$ (3), $\beta = 82.10$ (3), $\gamma = 63.44$ (3), $V = 3.040(3)$ nm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.34$ g cm⁻³, ω -Scan, $3.0 < \omega < 30^\circ \text{min}^{-1}$, $3^\circ < 2\theta < 54^\circ$ (Mo_K , $\lambda = 71.073$ pm, Graphitmonochromator). Von 13428 unabhängigen Reflexen sind 7247 mit $F < 4\sigma(F)$. SHEXLXTL-PLUS, direkte Methoden, anisotrop Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden der Differenz-Fouriersynthese entnommen und bei der Verfeinerung festgehalten, Wasserstoffatome mit fixiertem isotropen Temperaturfaktor. $R = 0.037$, $R_w = 0.033$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320 581, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 2.39 (\pm 0.15) \mu_\text{B}$. Der Paramagnetismus des Cobalt(II)-Ions, entsprechend einem ungepaarten Elektron, führt bei den NMR-Spektren zu paramagnetischen Verschiebungen und Linienverbreiterungen (siehe Experimentelles), die eine Interpretation erschweren.
- [13] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 698.
- [14] G. Dyer, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3983.
- [15] J. Ellermann, W. H. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *364*, 55.
- [16] Die Bandenzuordnung geht von einer idealisierten C_{4v} -Symmetrie aus und nimmt Bezug auf das in Lit. [14] angegebene Orbital- und Energieniveauschema.
- [17] Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit.
- [18] Bezeichnung nach D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.

Selbstorganisation, Struktur und spontane Racematspaltung eines aus Oligobipyridinliganden und Ni^{II}-Ionen gebildeten dreikernigen Tripelhelixkomplexes**

Von Roland Krämer, Jean-Marie Lehn*, André De Cian und Jean Fischer

Doppelhelicale Metallkomplexe, sogenannte Helicate, bilden sich bei der spontanen Selbstorganisation von Oligo-2,2'-bipyridin(bpy)-Strängen und Metall-Ionen mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie wie Cu^I- und Ag^I-Ionen^[1–3]. Nach dieser Methode wurden bereits Komplexe mit zwei bis fünf Metallzentren erhalten, d. h. Di- bis Pentahelicate^[1–4].

Die Helicatbildung ist ein Selbstorganisationsprozess^[5] mit positiver Kooperativität^[6]. Sie resultiert einerseits aus der tetraedrischen Koordinationsgeometrie, die durch die $\text{Cu}(\text{bpy})_2^+$ -Zentren bedingt ist, andererseits aus der Struktur der Liganden. Auf diesen beiden Merkmalen beruhen jeweils die molekulare Erkennung bzw. die molekulare sterische Information, die zur bevorzugten Bildung doppelhelicaler Strukturen führt. Im Kontext vorprogrammierter supramolekularer Systeme^[1] kann die Helicatbildung als das Ablesen der in den Oligo(bpy)-Strängen gespeicherten molekularen Information durch Metall-Ionen beschrieben werden, wobei letztere einem tetraedrischen Koordinationsalgorithmus folgen^[5, 7].

Doppelhelicale Komplexe mit anderen Liganden und zwei Metallzentren sind bereits mehrfach beschrieben^[8–13]. Enthält der Ligand zwei^[14–17] oder drei^[17] Terpyridineinheiten, ist die Bildung doppelhelicaler Komplexe mit zwei oder drei oktaedrisch koordinierten Metallzentren möglich.

Die in den Oligo(bpy)-Strängen enthaltene sterische Information, die zu Doppelhelicaten führt, beruht zum einen auf der Anordnung der Stickstoffkoordinationsstellen, zum anderen auf der 6,6'-Disubstitution der bpy-Einheiten^[1–7]. Letztere verhindert die Komplexierung von Metall-Ionen mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie, die zu tripelhelicalen Komplexen führen sollte. Dies könnte jedoch durch geringfügige Veränderung der sterischen Information erreicht werden, indem man von der 6,6'- zur 5,5'-Disubstitution übergeht. Wir berichten hier über den dreikernigen tripelhelicalen Komplex **1**, der durch spontane Selbstorganisation von drei 5,5'-disubstituierten Tris(bpy)-Strängen **2** und drei Ni^{II}-Ionen entsteht.

Ein dreifach verbrückter zweikerniger Fe^{II}-Komplex mit Bis(bpy)-Liganden und wahrscheinlich auch ein verwandter Fe^{II}-Komplex^[12] weisen tripelhelicale Merkmale auf^[18]. Eine tripelhelicale Anordnung wurde aus NMR- und Circular dichroismus(CD)-Daten für zweikernige Fe^{III}-Komplexe mit Tripodliganden abgeleitet^[19]. Erst kürzlich wurde auch die Selbstorganisation und die tripelhelicale Struktur eines zweikernigen Co^{II}-Komplexes beschrieben^[13, 20]. Bei dem hier vorgestellten Komplex **1** handelt es sich jedoch um das erste Tripelhelicat mit drei Metallzentren.

Der Tris(bpy)-Ligand **5**^[21] ist durch Umsetzung von monolithiertem 5,5'-Dimethylbipyridin **3** (hergestellt aus **2**^[22] und BuLi in THF) mit 5,5'-Bisbromethylbipyridin **4**^[23] auf einfache Weise in 71 % Ausbeute zugänglich. Die Reaktion

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. R. Krämer

Laboratoire de Chimie Supramoléculaire

Institut Le Bel, Université Louis Pasteur

4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg (Frankreich)

Telefax: Int. + 88/41-1020

Dr. A. De Cian, Prof. Dr. J. Fischer

Laboratoire de Cristallochimie et de Chimie Structurale

Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von dem CNRS (URA 422 und URA 424) gefördert. R. K. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Postdoktorandenstipendium. Wir danken Dr. Masayuki Takahashi und Matthias John für Circular dichroismus-Messungen.