

# Cyaphid, C≡P<sup>-</sup>: das Phosphor-Analogon des Cyanids, C≡N<sup>-</sup>

Robert J. Angelici\*

## Stichwörter:

Cyanide · Cyaphide · Phosphaalkine · Platin · Ruthenium

Im Chemiestudium gehört das Cyanid-Ion (C≡N<sup>-</sup>) zum Lehrstoff des ersten Semesters. Es ist eine der wichtigsten Spezies in der anorganischen Chemie, sowohl in Form ionischer Salze als auch als Ligand in Koordinationskomplexen. In der organischen Chemie ist es als funktionelle Gruppe in Alkyl- und Arylcyaniden (RC≡N) und -isocyaniden (RN≡C) von Bedeutung. Es scheint daher nicht überraschend, dass sich viele Forscher mit der Synthese von Phosphor-Analoga dieser Ionen und Moleküle, in denen das Stickstoffatom gegen Phosphor ausgetauscht ist, beschäftigt haben. Von mehreren Phosphor-Analoga der Aralkylcyanide, den Phosphaalkinen (RC≡P), wurde berichtet,<sup>[1]</sup> dass sie in Übergangsmetallkomplexen über das Phosphoratom oder über das Phosphor- und das Kohlenstoffatom (η<sup>2</sup>) an das Metallzentrum koordinieren.<sup>[2]</sup> Andererseits sind Analoga von Aryl- oder Alkylisocyaniden (RP≡C), die verschiedentlich als Isophosphaalkine, Isophosphacyanide oder Aralkylisocyaphide bezeichnet werden, unbekannt.<sup>[3]</sup> Versuche ihrer Synthese führten häufig zum RC≡P-Isomer. Auch als terminaler Ligand in Übergangsmetallkomplexen (beispielsweise als MC≡PR) wurde die RP≡C-Gruppe nicht beobachtet. Dagegen ist bekannt, dass der RP≡C-Ligand als ein μ<sub>2</sub>-verbrückender Ligand in zweikernigen Komplexen fungieren kann, indem das Kohlenstoffatom an

zwei Platin- oder zwei Eisenatome koordiniert.<sup>[3]</sup>

Das C≡P<sup>-</sup>-Ion, das noch nie in Form eines Salzes isoliert wurde, ist die am schwersten zu fassende C≡P-Spezies. Jedoch ermutigt die kürzliche Synthese und Charakterisierung eines Übergangsmetallkomplexes<sup>[4]</sup> mit einem terminalen Cyaphid-Liganden zur erneuten Suche nach anorganischen Verbindungen des C≡P<sup>-</sup>-Ions. Der Komplex *trans*-[(dppe)<sub>2</sub>Ru(H)(C≡P)] (dppe=Bis-(1,2-diphenylphosphanyl)ethan) wurde durch Reaktion des Phosphaalkin-Komplexes [(dppe)<sub>2</sub>Ru(H)(P≡CSiPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (1) mit dem Phenolat-Ion (PhO<sup>-</sup>) bei Raumtemperatur oder darunter in 72 % Ausbeute synthetisiert [Gl. (1)].

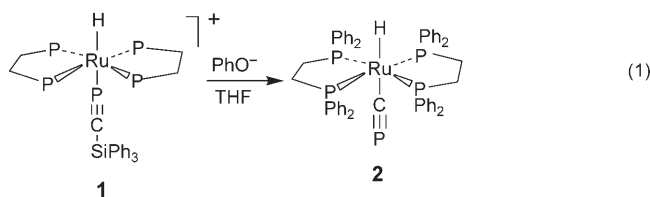
Vermutlich beginnt die Reaktion mit dem nucleophilen Angriff des PhO<sup>-</sup>-Ions am Si-Atom unter Bildung von PhOSiPh<sub>3</sub> und dem Isocyaphid-Intermediat [(dppe)<sub>2</sub>Ru(H)(P≡C)], das zum C-koordinierten Produkt [(dppe)<sub>2</sub>Ru(H)(C≡P)] (2) umlagert. Laut Röntgenstrukturanalyse ist die Ru-C≡P-Einheit von 2 nahezu linear (177.9(1)°). Die C≡P-Bindung (1.573(2) Å) ist etwas länger als in (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BC≡P<sup>-</sup> (1.563(10) Å),<sup>[5]</sup> in dem lediglich eine σ-Bindung zwischen dem C- und B-Atom vorliegen kann, sowie in *t*BuC≡P (1.536(2) Å).<sup>[1]</sup> Diese längere C≡P-Bindung in 2 könnte auf eine schwache π-Rückbindung vom d<sup>6</sup>-Orbi-

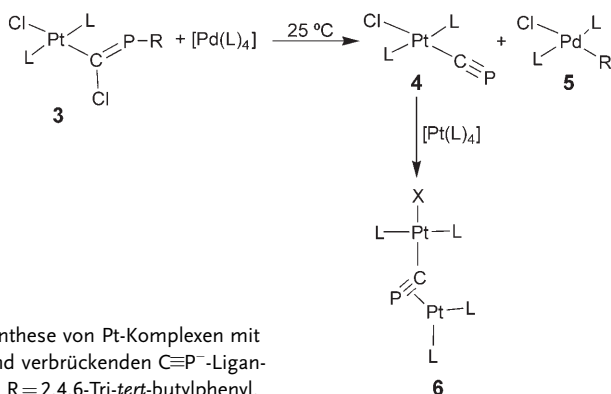
tal des Ru<sup>II</sup>-Zentrums in die π\*-Orbitale des C≡P-Liganden hindeuten. Für eine Rückbindung spricht auch die relativ niedrige Wellenzahl der ν(C≡P)-Bande (1229 cm<sup>-1</sup>) in den Raman- und IR-Spektren von 2 im Vergleich zu den ν(C≡P)-Werten von (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BC≡P<sup>-</sup> (1468 cm<sup>-1</sup>)<sup>[5]</sup> und *t*BuC≡P (1533 cm<sup>-1</sup>).<sup>[1]</sup>

Der einzige zuvor bekannte Übergangsmetallkomplex, von dem angenommen wurde, dass er einen terminalen CP<sup>-</sup>-Liganden enthält, ist *trans*-[Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)(C≡P)] (4), das durch Reaktion von 3 mit [Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] synthetisiert wurde (Schema 1).<sup>[6]</sup> Die Reaktion beginnt vermutlich mit der Insertion des Pd-Zentrums in die C-Cl-Bindung von 3, woran sich der Transfer der 2,4,6-Tert-butylphenyl-Gruppe vom Phosphoratom zum Pd-Zentrum und die Spaltung der Pt- und Pd-Komplexe anschließt. Der Komplex 5 wurde in 90 % Ausbeute isoliert.

Für eine Isolierung war der angenommene Cyaphid-Komplex 4 zu instabil, jedoch wurde ein <sup>31</sup>P-NMR-Signal bei δ = 68.0 ppm erhalten, das dem CP<sup>-</sup>-Liganden zugeordnet wurde. Dieses Signal spaltet durch Kopplung zu den zwei gleichwertigen Phosphoratomen der PEt<sub>3</sub>-Liganden in ein Triplett auf (J<sub>PP</sub> = 9.2 Hz). Es wurden auch Satellitenpeaks beobachtet, die auf die Kopplung mit <sup>195</sup>Pt (J<sub>PtP</sub> = 303 Hz) zurückzuführen sind. Die chemische Ver-

[\*] Prof. R. J. Angelici  
Iowa State University  
Department of Chemistry  
Ames, IA 50011-3111 (USA)  
Fax: (+1) 515-294-0105  
E-Mail: angelici@iastate.edu





**Scheme 1.** Synthese von Pt-Komplexen mit terminalen und verbrückenden  $\text{C}\equiv\text{P}$ -Liganden;  $\text{L} = \text{PEt}_3$ ,  $\text{R} = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$ .

schiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 68.0$  ppm unterscheidet sich markant von der des kürzlich charakterisierten Ruthenium-Komplexes **2** ( $\delta = 165.0$  ppm); dieser Unterschied ist nicht überraschend, da die  $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von  $\text{RC}\equiv\text{P}$ -Verbindungen, in denen  $\text{R}$  ein Nichtmetall ist, einen Bereich von etwa 96 bis  $-384$  ppm überspannen.<sup>[5,7]</sup>

Die instabile Spezies **4** wurde durch Behandlung der Mischung von **4** und **5** mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  in Form einer stabilen Verbindung abgefangen (Schema 1). Das Produkt **6** dieser Reaktion wurde in 80% Ausbeute isoliert und durch Röntgenbeugung charakterisiert. Die Struktur enthält einen verbrückenden  $\text{CP}^-$ -Liganden, der über das Kohlenstoffatom an das Metallzentrum im  $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}\}$ -Teil geknüpft ist und zum Pt-Zentrum im  $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ -Teil  $\eta^2$ -gebunden ist. Die beiden Pt-Atome, die  $\text{C}\equiv\text{P}$ -Atome, das Cl-Atom und die P-Atome der  $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ -Gruppe liegen nahezu in derselben Ebene; lediglich die  $\text{PEt}_3$ -Liganden im  $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}\}$ -Teil befinden sich außerhalb dieser Ebene. Somit ist die Koordinationsgeometrie um beide Pt-Atome weitgehend planar. Die  $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung ( $1.666(6)$  Å) ist länger als die Dreifachbindungen in Phosphaalkinen  $\text{RC}\equiv\text{P}$  ( $1.536(2)$  Å für  $\text{R} = t\text{-Butyl}$ ,<sup>[1]</sup>  $1.52(1)$  Å für  $\text{R} = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$ ) und die  $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung in  $[(\text{dppe})_2\text{Ru}(\text{H})(\text{C}\equiv\text{P})]$  (**2**;  $1.573(2)$  Å).<sup>[4]</sup> Der bindungsverlängernde Effekt der  $\eta^2$ -Koordination auf die  $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung wird auch in  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-}t\text{BuC}\equiv\text{P})]$  beobachtet, in dem die  $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung ( $1.67(2)$  Å) länger ist als in nichtkoordiniertem  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  ( $1.536(2)$  Å). Somit entspricht die  $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung in **6** fast einer Doppelbindung in beispielsweise (Mesityl) $\text{P}=\text{CPh}_2$  ( $1.692(3)$  Å) oder

$\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{PR}$  ( $1.67$  Å für  $\text{R} = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$ ).<sup>[1,6]</sup> Die Gegenwart der *trans*- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{P})]$ -Einheit in **6** stützt auch die Formulierung von **4** als Komplex mit terminalem Cyaphid-Ligand. Die Reaktion von **4** mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  zur Bildung eines  $\eta^2$ -Komplexes des  $\text{CP}^-$ -Liganden ist nicht überraschend, da auch andere Verbindungen mit Dreifachbindungen, wie beispielsweise Phosphaalkine oder Alkine, bekanntermaßen zur Bildung analoger  $\eta^2$ -Komplexe neigen.<sup>[2]</sup>

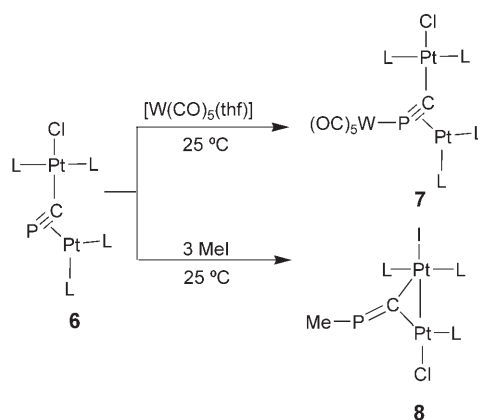
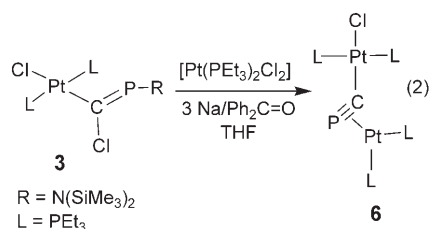
Der Komplex **6** kann auch nach einer anderen Methode in einem Schritt durch Reduktion von **3** mit  $\text{Na}/\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$  in Gegenwart von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$  in guter Ausbeute (79%) synthetisiert werden [Gl. (2)].<sup>[8]</sup> Obgleich der Reaktionsverlauf nicht klar ist, werden drei Äquivalente von  $\text{Na}$  benötigt, vermutlich zur Reduktion der Komplexe und zur Abspaltung von drei  $\text{Cl}^-$ -Ionen in Form von  $\text{NaCl}$ . Der Verbleib der  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe ist ungeklärt.

Trotz der Koordination zu beiden Pt-Atomen in **6** kann der  $\text{CP}^-$ -Ligand

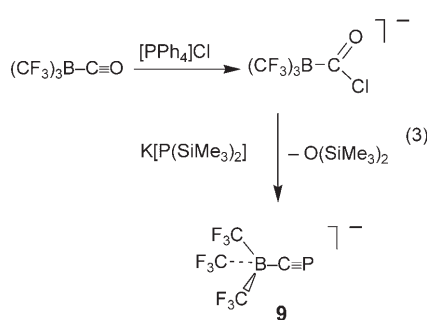
noch an ein drittes Metallzentrum koordinieren (Schema 2).<sup>[8]</sup> Eine Röntgenstrukturanalyse von **7** zeigt, dass die Addition der  $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Gruppe an das Phosphoratom die Geometrie und die Bindungslängen von **6** nur sehr wenig verändert. Außer der  $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Gruppe wurde auch eine  $\{\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)\}$ -Einheit an **6** addiert, was vermutlich zu einer zu **7** analogen Verbindung führt, in der die  $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Gruppe gegen  $\{\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)\}$  ausgetauscht ist. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass der  $\text{CP}^-$ -Ligand an ein, zwei oder drei Metallzentren koordinieren kann.

Das organische Elektrophil  $\text{CH}_3\text{I}$  reagiert ebenfalls mit **6** durch Addition einer Methylgruppe an das Phosphoratom (Schema 2). Die anschließende Abspaltung einer  $\text{PEt}_3$ -Gruppe und die Bildung einer Pt-Pt-Bindung führten zu Verbindung **8**. Deren Struktur wurde anhand der  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren formuliert, die den Spektren einer durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig identifizierten isostrukturellen Verbindung ähnelten.<sup>[6]</sup>

Das einzige weitere Lewis-Säure-Addukt des  $\text{CP}^-$ -Ions neben den erwähnten Übergangsmetallkomplexen ist die Verbindung  $(\text{CF}_3)_3\text{BC}\equiv\text{P}^-$  (**9**).<sup>[5]</sup> Wie in Gleichung (3) dargestellt ist,



**Scheme 2.** Reaktionen des verbrückenden  $\text{C}\equiv\text{P}$ -Liganden in **6** mit Elektrophilen;  $\text{L} = \text{PEt}_3$ .



wurde diese Verbindung aus  $(\text{CF}_3)_3\text{BC}\equiv\text{O}$  erzeugt. Die Reaktion ähnelt der von Wannagat und Seyffert<sup>[9]</sup> beschriebenen Umsetzung von Metallcarbonylkomplexen  $[\text{L}_x\text{MC}\equiv\text{O}]$  mit  $^-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ , wobei der entsprechende Cyanid-Komplex  $[\text{L}_x\text{MC}\equiv\text{N}]^-$  und  $\text{O}(\text{SiMe}_3)_2$  entstanden; Reaktionen von Metallcarbonylkomplexen mit  $\text{K}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$  könnten ein geeigneter Syntheseweg für  $\text{CP}^-$ -Komplexe sein. Das  $\text{PPh}_4$ -Salz **9** wurde in 91 % Ausbeute isoliert. Eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung zeigte eine annähernd tetraedrische Anordnung der vier Gruppen um das Boratom und eine  $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindungslänge von 1.563(10) Å, ähnlich der in  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  (1.536(2) Å).<sup>[11]</sup> Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **9** weist für das Phosphoratom ein Multiplett bei  $\delta = 39.6$  ppm auf. Dieser Wert muss mit Werten von  $\delta = 165.0$  ppm für **2** und  $\delta = 68.0$  ppm für  $\text{trans}[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{P})]$  verglichen werden. Wie auch bei Phosphaalkinen<sup>[5,7]</sup> wird ein breiter Bereich von chemischen Verschiebungen in  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von anorganischen  $\text{CP}^-$ -Verbindungen beobachtet.

Da  $\text{CP}^-$  nur in der Gasphase identifiziert wurde, basiert unser Wissen zu diesem Ion in erster Linie auf computergestützten Studien.<sup>[10,11]</sup> Diese ergaben eine  $\text{C}-\text{P}$ -Bindungslänge von 1.606 Å, die länger als die Dreifachbindung in  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  (1.536(2) Å) ist, doch nicht die Länge einer typischen  $\text{P}=\text{C}$ -Bindung wie beispielsweise in  $(\text{Mesityl})\text{P}=\text{CPh}_2$  (1.692(3) Å) erreicht. Berechnete Mulliken-Ladungen ergaben, dass sich die Ladung von  $-1$  des  $\text{CP}^-$ -Ions mehr am C-Atom konzentriert ( $-0.65$ ) als am P-Atom ( $-0.35$ ).<sup>[11]</sup> Die

hohe negative Ladung am Kohlenstoffatom könnte die relativ hohe Basizität von  $\text{CP}^-$  bei einer Protonierung zu  $\text{HCP}$  in der Gasphase erklären. Die Verbindung  $\text{HCP}$  ist isoliert worden, zersetzt sich aber bei Temperaturen über  $-100^\circ\text{C}$ .<sup>[10]</sup> Die hohe Basizität von  $\text{CP}^-$ , im Vergleich zu  $\text{CN}^-$ ,<sup>[10]</sup> lässt vermuten, dass es in Übergangsmetallkomplexen eine starke Koordination eingeht. Andererseits wird erwartet, dass  $\pi$ -Bindungen in  $\text{CP}^-$  bedeutend schwächer sind<sup>[12]</sup> als solche in  $\text{CN}^-$  und dass sie daher eine größere Reaktivität zeigen. Wie bei der Synthese von isolierbaren Phosphaalkinen  $\text{RC}\equiv\text{P}$ , wo sperrige R-Gruppen eine Oligomerisierung der  $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung verhindern, könnte die Größe der dppe-Liganden in  $[(\text{dppe})_2\text{Ru}(\text{H})(\text{C}\equiv\text{P})]$  (**2**) die Isolierung dieser Verbindung ermöglichen. Der  $\text{CP}^-$ -Ligand könnte auch durch  $\pi$ -Rückbindung vom relativ elektronenreichen  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Zentrum in die  $\pi^*$ -Orbitale des  $\text{CP}^-$ -Liganden stabilisiert werden.

In gewisser Hinsicht ähnelt der Vergleich von  $\text{CP}^-$  und  $\text{CN}^-$  dem von  $\text{CS}$  und  $\text{CO}$ . Sowohl  $\text{CP}^-$  als auch  $\text{CS}$  sind zu reaktiv, um bei Raumtemperatur als stabile Verbindungen isoliert werden zu können. Andererseits wurde  $\text{CS}$  in vielen Übergangsmetallkomplexen stabilisiert,<sup>[13]</sup> und es steht eine vielseitige Komplexchemie von  $\text{CS}$  zur Verfügung.<sup>[14]</sup> Über den  $\text{CP}^-$ -Liganden wissen wir aus unseren Untersuchungen, dass er durch Koordination über das Kohlenstoffatom, das Phosphoratom und das  $\text{C}\equiv\text{P}-\pi$ -System an mehrere Metallzentren zugleich binden kann. Seine Fähigkeit zur Verbrückung von Metallatomen wird zweifellos die von  $\text{CN}^-$  übertreffen.<sup>[15]</sup> Ähnlich wie beim  $\text{CS}$ -Liganden ist anzunehmen, dass der  $\text{CP}^-$ -Ligand am Phosphoratom mit Elektrophilen und am C- oder P-Atom mit Nucleophilen reagiert. Vorläufig können wir uns über die Tatsache freuen, dass eines der wichtigsten Ionen in der anorganischen Chemie, das  $\text{CN}^-$ -Ion, nun mit dem  $\text{CP}^-$ -Ion einen vielversprechenden Verwandten gefunden hat.

Online veröffentlicht am 8. Dezember 2006

- [1] a) *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**; b) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [2] a) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362; b) J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 201–258; c) F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616–1643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578–1604.
- [3] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1843–1856.
- [4] J. G. Cordaro, D. Stein, H. Rügger, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6305–6308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6159–6162.
- [5] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4254–4257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4160–4163.
- [6] a) H. Jun, R. J. Angelici, *Organometallics* **1994**, *13*, 2454–2460; b) H. Jun, V. G. Young, Jr., R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10064–10065.
- [7] K. Hübler, P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 157–164.
- [8] W. V. Konze, V. G. Young, Jr., R. J. Angelici, *Organometallics* **1999**, *18*, 258–267.
- [9] a) U. Wannagat, H. Seyffert, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 438; b) R. B. King, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 25–29.
- [10] O. Mó, M. Yáñez, J.-C. Guillemin, E. H. Riague, J.-F. Gal, P.-C. Maria, C. D. Poliart, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4919–4924.
- [11] G. Pascoli, H. Lavendy, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3518–3524.
- [12] W. W. Schoeller in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 10.
- [13] a) P. V. Broadhurst, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1801; b) E. K. Moltzen, K. J. Klabunde, A. Senning, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 391–406.
- [14] a) W. W. Greaves, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2983–2988; b) M. H. Quick, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1674–1676; c) M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2691–2698.
- [15] C. J. Adams, N. G. Connelly, N. J. Goodwin, O. D. Hayward, A. G. Orpen, A. J. Wood, *Dalton Trans.* **2006**, 3584–3596; zit. Lit.