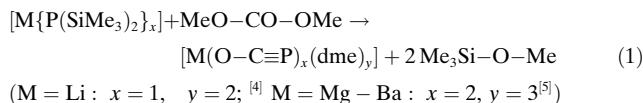


Phosphanierung von Kohlenmonoxid: eine einfache Synthese von Natriumphosphaethinolat (NaOCP)**

Florian Frank Puschmann, Daniel Stein, Dominikus Heift, Coenradus Hendriksen, Zoltan A. Gal, Hans-Friedrich Grützmacher* und Hansjörg Grützmacher*

Im Anschluss an die Entdeckung von $\text{H}-\text{C}\equiv\text{P}^{[1]}$ wurde über viele Derivate von Phosphaalkinen (Alkylidinphosphanen), $\text{R}-\text{C}\equiv\text{P}$, berichtet.^[2] Meist werden sterisch anspruchsvolle Gruppen (z. B. *t*Bu, 2,6-substituierter Arenylrest) benötigt, um unerwünschte Oligo- und Polymerisationen dieser ungesättigten Verbindungen zu unterdrücken.^[3] In dieser Hinsicht sind Salze des 2-Phosphaethinolat-Anions, $(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})^-$, – des Phosphoranalogons des Cyanations – bemerkenswert, da sie trotz der fehlenden kinetischen Stabilisierung isoliert werden können. Diese Salze können durch die Reaktion von Lithium- oder Erdalkalimetall[bis(trimethyl)phosphiden] in 1,2-Dimethoxyethan (DME) hergestellt werden [Gl. (1)].



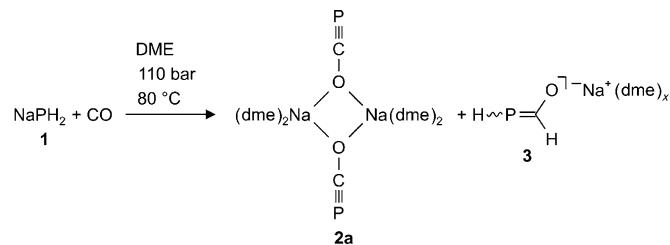
Die Stabilität von $[\text{M}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})_2]$ (M = Ca–Ba) hängt stark vom Kation M^{2+} und dem Lösungsmittel ab. Nur $[\text{Ca}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})_2(\text{dme})_3]$ konnte als kristalline Substanz hergestellt werden, während mit M = Sr^{2+} ein Dianion aus zwei O–C–P-Einheiten erhalten wurde. Das chemische Verhalten der 2-Phosphaethinolate ist noch relativ unerforscht. Die Reaktion von $\text{Li}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})$ mit Kohlenstoffdisulfid führt zu $[\text{Li}(\text{S}-\text{C}\equiv\text{P})]$.^[6] In einer Cycloaddition mit aktivierten Acetylendervaten entstehen Phosphinine.^[6] Ferner wurde über die oxidative Tetramerisierung zu $(\text{P}_4\text{C}_4\text{O}_4)^{2-}$ ^[7] und eine durch Übergangsmetallkomplexe initiierte Dimerisierung zu $(\text{P}_2\text{C}_2\text{O}_2)^{2-}$ berichtet.^[8] Diese wenigen Reaktionen belegen jedoch bereits das hohe Potenzial von $[\text{M}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})_x]$ als Reagens für die phosphororganische Chemie.

[*] Dr. F. F. Puschmann, Dr. D. Stein, D. Heift, C. Hendriksen, Prof. Dr. H. Grützmacher
Department für Chemie und Angewandte Biowissenschaften
ETH-Hönggerberg, 8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: gruetzmacher@inorg.chem.ethz.ch
Prof. Dr. H.-F. Grützmacher
Fakultät für Chemie, Universität von Bielefeld
Postfach 100131, 33501 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: hans-friedrich.gruetzmacher@uni-bielefeld.de
Dr. Z. A. Gal
Oxford Diffraction Ltd 10, Mead Road Oxford Industrial Park
Yarnton (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds, der Universität Bielefeld und der ETH Zürich unterstützt.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102930> zu finden.

Hier berichten wir über eine einfache Synthese des zuvor unbekannten Natriumphosphacyanats, $\text{Na}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})$,^[9] aus den Grundchemikalien NaPH_2 und CO. Dieses Salz ist bemerkenswert stabil. Eine quantenchemische Studie der Reaktion zeigt, dass sie über eine ungewöhnliche α -Eliminierung von Wasserstoff unter gleichzeitigem Transfer des Phosphoratoms zum CO-Molekül verläuft.

Natriumdihydrogenphosphid, NaPH_2 (**1**), wird durch die Reaktion von PH_3 mit Lösungen von Natrium in Ammoniak oder – besonders einfach – als stabiles Addukt $[\text{Na}(\text{PH}_2)\cdot\text{Na}(\text{OtBu})_2]$ in einer Eintopfreaktion aus Natriummethyl, elementarem Phosphor und *tert*-Butylalkohol in DME erhalten.^[10] Ursprünglich planten wir, durch die Reaktion von NaPH_2 mit CO einen einfachen Zugang zum Cyaphidion, $(\text{C}\equiv\text{P})^-$, zu finden, das wir als terminalen Liganden in einem Rutheniumkomplex stabilisiert hatten.^[11] Allerdings ergibt die Reaktion von NaPH_2 mit CO nicht $\text{Na}(\text{C}\equiv\text{P})$ und Wasser, sondern man erhält bei Temperaturen zwischen 50 und 120°C und CO-Drücken bis zu 110 bar glatt das Salz $[\{\text{Na}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})(\text{dme})_2\}_2]$ (**2a**) neben einem orangebraunen Niederschlag und kleinen Mengen des Natriumformphosphids (*E/Z*)- $[\text{Na}(\text{O}-\text{CH}=\text{PH})(\text{dme})_x]$ (**3**; < 5 %, als *E/Z* = 1.2:1; Schema 1).



Schema 1. Synthese von **2a** durch Phosphanierung von CO mit NaPH_2 (**1**).

Der orangebraune Niederschlag wurde nicht näher charakterisiert, stammt aber vermutlich aus der thermischen Zersetzung von NaPH_2 .^[12] In reiner Form kann $\text{Na}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})$ als DME-Addukt **2a** durch Aufkonzentrieren der Reaktionslösung oder als $[\{\text{Na}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})(\text{dioxan})_{2.5}\}_\infty]$ (**2b**) in Form farbloser Mikrokristalle durch einfaches Ausfällen mit Dioxan erhalten werden. Im Unterschied zu den Lithium- und Erdalkalimetallsalzen ist $[\text{Na}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})]$ thermisch bemerkenswert stabil und zerstetzt sich nicht, wenn Lösungen in DME oder THF in Glasampullen 2.5 Tage bei 110°C erhitzt werden. Dagegen zersetzen sich die Formphosphide (*E/Z*)- $[\text{Na}(\text{O}-\text{CH}=\text{PH})(\text{dme})_x]$ (**3**) zu mehreren nicht identifizierten Produkten.^[13] Dabei wird kein $[\{\text{Na}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})(\text{dme})_2\}_2]$

beobachtet, und es gibt keine Anzeichen, dass **3** ein Zwischenprodukt auf dem Reaktionsweg zu **2** ist. Das Verhältnis von **2a** zu **3** ist unabhängig vom CO-Druck oder der Reaktionstemperatur, allerdings hängt die Ausbeute an isoliertem **2a** stark von den Reaktionsbedingungen ab. Obwohl sich die Reaktionszeiten verkürzen, fallen die Ausbeuten bei hohen Temperaturen stark ab, da NaPH₂ thermisch instabil ist. Der beste Kompromiss wird bei 80°C und ca. 110 bar CO erreicht, und nach 16 h lassen sich ca. 30% reines Na(O—C≡P) als Dioxanaddukt $[\text{Na(O—C≡P)}(\text{dioxan})_{2.5}]_{\infty}$ (**2b**) nach Aufarbeiten des Reaktionsansatzes gewinnen.

Die Strukturen von **2a** und **2b** wurden durch Röntgenbeugung an Einkristallen ermittelt; die Ergebnisse sind in Abbildung 1 gezeigt.^[14] Im Unterschied zu den zuvor bestimmten Strukturen von M(O—C≡P)-Verbindungen (mit M = Li,^[4] Ca^[5]), die terminal über Sauerstoff gebundene

(O—C≡P)[−]-Anionen aufweisen, enthält die Struktur von **2a** einen zentralen, viergliedrigen Na₂O₂-Ring mit linear^[15] μ_2 -verbrückenden (O—C≡P)[−]-Anionen. Die Bindungslängen und -winkel des (O—C≡P)[−]-Anions in **2a** liegen im erwarteten Bereich (O—C_ø 1.208 Å, C≡P_ø 1.575 Å; C—P—O_ø 179.4°). Die Struktur des Dioxanaddukts **2b** zeigt ein reguläres dreidimensionales Netzwerk aus jeweils oktaedrisch umgebenen Na⁺-Ionen, die durch μ_2 -(κ^1 O, κ^1 O)-verbrückende Dioxanmoleküle verknüpft sind. In den Zwischenräumen dieser kationischen Gaststruktur sind die (O—C≡P)[−]-Anionen hoch fehlgeordnet eingelagert, ohne erkennbare kleine Na—O- oder Na—P-Abstände. Im IR-Spektrum von **2a** werden die C—O- und C—P-Streckschwingungen bei $\nu(\text{C=O}) = 1262 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu(\text{C≡P}) = 1780 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, in **2b** (mit „freien“ (O—C≡P)[−]-Anionen) hingegen bei signifikant niedrigeren Wellenzahlen von $\nu(\text{C=O}) = 1247 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu(\text{C≡P}) = 1755 \text{ cm}^{-1}$.

Besonders **2b** ist bemerkenswert stabil und kann an Luft unzerstört gehandhabt werden. In sauerstofffreiem Wasser können **2a,b** gelöst werden (chemische Verschiebung in D₂O: $\delta^{31}\text{P} = -396.4 \text{ ppm}$) und werden nur langsam hydrolysiert ($t_{1/2}$ einer 0.5–0.7 M Lösung bei 298 K ca. 2 Tage). Die Hydrolyseprodukte sind PH₃ ($\delta^{31}\text{P} = -239 \text{ ppm}$), Natriumphosphinat (Na(H₂PO₂); $\delta^{31}\text{P} = 8 \text{ ppm}$), NaHCO₃, CO und eine weitere, noch nicht identifizierte Spezies mit einer PH₂-Gruppe ($\delta^{31}\text{P} = -134 \text{ ppm}$, $t, J_{\text{PH}} = 217 \text{ Hz}$). Es gibt keine Hinweise auf die Entstehung von HO—C≡P, für das quantenchemische Rechnungen eine chemische Verschiebung des ³¹P-Kerns im Bereich von $\delta^{31}\text{P} = -281$ bis -292 ppm vorhersagen.^[16]

Die Reaktion von PH₂[−] mit CO wurde in der Gasphase berechnet [auf BHLYP/6311 + G(3df,2p)//BHLYP/6-31 + G(d)-Niveau^[17]], um einen Einblick in den möglichen Reaktionsmechanismus zu erhalten. Der berechnete Reaktionspfad minimaler Energie (MERP) ist in Abbildung 2 gezeigt. Es wurde erwartet, dass das hoch nukleophile PH₂[−]-Anion Kohlenmonoxid am elektrophilen Kohlenstoffatom angreift. Es bildet sich jedoch nur ein schwach gebundenes Addukt **AD** mit einem sehr großen P—C-Abstand von 3.176 Å in einer schwach exothermen Reaktion (-7.1 kJ mol^{-1}). Das gleiche Addukt wird erhalten, wenn das stabile Phosphinocarben H₂P—C—OH (**PC**; „Bertrand-Carben“)^[18] an der OH-Gruppe deprotoniert wird.

Die schwachen [H₂P—CO][−]-Addukte zerfallen leicht in die Ausgangsverbindungen oder können nach Durchlaufen des Übergangszustands TS bei 216.6 kJ mol^{−1} H₂-Moleküle abspalten. (O—C≡P)[−] und H₂ entstehen in einer relativ exothermen Reaktion ($-65.1 \text{ kJ mol}^{-1}$), in Einklang mit der Stabilität des (O—C≡P)[−]-Ions. Die Abspaltung von H₂ ist ein interessanter Prozess, der in Abbildung 2b dargestellt ist. Ausgehend von **TS** zeigt eine Betrachtung der internen Reaktionskoordinate (IRC) in beiden Richtungen, dass in einem frühen Stadium der Reaktion, wenn die Reaktanten sich auf einen P—C Abstand von ca. 2.75 Å angenähert haben, der H—P—H Winkel drastisch verkleinert wird. Die P—H-Bindungslängen (ca. 1.43 Å) ändern sich dabei nur unwesentlich. Die Reaktionsenthalpie, $\Delta H_{r,298}$, steigt steil an, und am **TS** ist der H—H-Abstand mit 0.869 Å vergleichbar zu dem in einem H₂-Molekül, während der P—C-Abstand (P—C 2.329 Å, C—O: 1.146 Å) immer noch groß ist. Man kann daher die Struktur

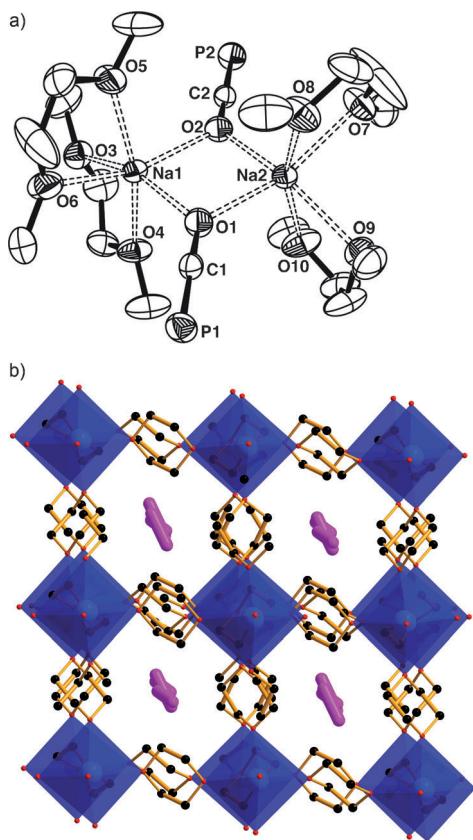


Abbildung 1. a) ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit) der Struktur von **2a**. H-Atome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1—C1 1.589(3), C1—O1 1.203(4), P2—C2 1.575(3), C2—O2 1.213(4), Na1—O1 12.349(3), Na1—O2 2.336(3), Na1—O3 2.389(3), Na1—O4 2.354(3), Na1—O5 2.351(3), Na1—O6 2.413(4), Na2—O1 2.344(3), Na2—O2 2.337(3), Na2—O7 2.396(4), Na2—O8 2.345(3), Na2—O9 2.421(3), Na2—O10 2.340(3); P1—C1—O1 179.3(3), P2—C2—O2 179.5(4), C1—O1—Na1 132.6(3), C1—O1—Na2 133.0(3), C2—O2—Na1 132.1(3), C2—O2—Na2 133.6(3), O1—Na1—O2 85.9(1), O1—Na2—O2 86.0(2), O1—Na1—O2 93.8(1), O1—Na2—O2 94.3(1), O3—Na1—O4 69.8(1), O5—Na1—O6 70.1(2), O7—Na2—O8 70.2(2), O9—Na2—O10 69.7(2). b) Kristallstruktur von **2b**. H-Atome sind nicht gezeigt. C: schwarz, O: rot; Na-Zentren sind durch ihre oktaedrischen Koordinationspolyeder (blau) mit Na im Zentrum dargestellt; fehlgeordnetes O—C≡P[−]: magenta.

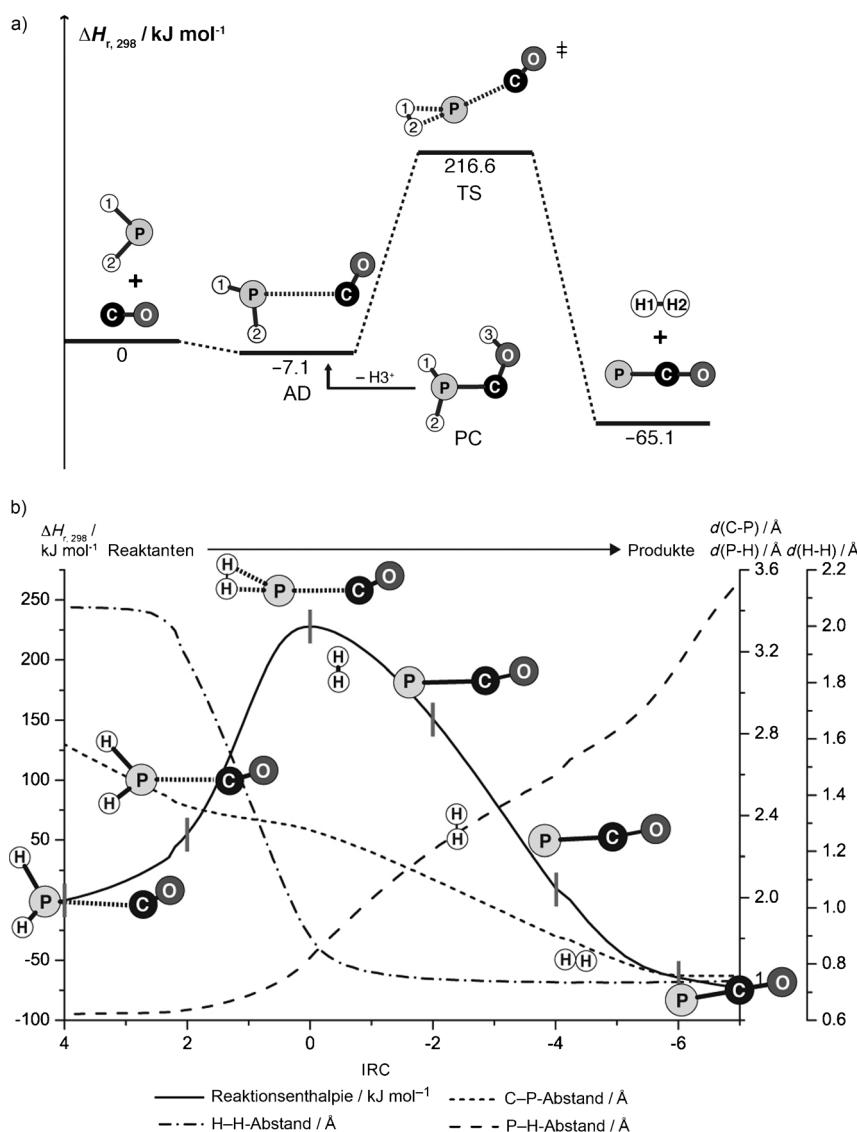


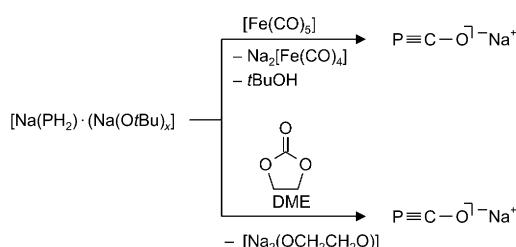
Abbildung 2. a) Berechnete Strukturen entlang des Reaktionspfades minimaler Energie (MERP) für die Gasphasenreaktion von Dihydrogenphosphid mit CO unter Bildung von OCP^- . Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$): CO: C–O 1.124; PH_2^- : P–H 1.430, H–P–H 92.54; AD: P–C 3.177, C–O, P–H1 1.427, P–H2 1.429, H–P–H 93.13, P–C–O 116.71; TS: P–C 2.329, C–O 1.146, H1–P 1.706, H2–P 1.704, H1–H2 0.869, H1–P–H2 29.5, P–C–O 142.1; H_2 : H1–H2 0.735; $(\text{O}=\text{C}\equiv\text{P})^-$: P–C 1.618, C–O 1.191, P–C–O 180.0; PC: P–C 1.828; C–O 1.299, P–H1 1.421, P–H2 1.400, H–P–H 97.75, P–C–O 115.36. Siehe die Hintergrundinformationen für Details zu den Rechnungen. b) Intrinsische Reaktionskoordinate (IRC) mit Angabe der Änderungen relevanter Bindungslängen (C–P, P–H, H–H). Schnappschüsse von Strukturen entlang der IRC an ausgewählten Punkten (4, 2, 0, -2, -4, -6).

des aktivierten Komplexes **TS** als $[(\text{H}_2)\rightarrow\text{P}\leftarrow\text{CO}]^-$ auffassen, in dem formal ein P^- -Ion von einem H_2 - und einem CO-Molekül koordiniert wird. Aus **TS** wird das H_2 -Molekül unter gleichzeitiger Verkürzung der P–C-Bindung abgespalten, und es entstehen abschließend $(\text{O}=\text{C}\equiv\text{P})^-$ ($\text{C}\equiv\text{P}$ 1.618 \AA , P–C–O 180°) und H_2 . Die berechneten Daten des freien $(\text{O}=\text{C}\equiv\text{P})^-$ -Anions stimmen gut mit den zuvor berichteten überein.^[16] Die berechnete $\text{C}\equiv\text{P}_{\text{ber}}$ -Bindung (1.618 \AA) ist etwas kürzer als die $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung im Salz **2a** (1.575 \AA), während die CO-Bindung marginal kürzer ist (1.208 \AA gegenüber 1.209 \AA).

Es wurde auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass die PH_2^- -Anionen zunächst zu H_2 und P^- zerfallen und diese im Anschluss mit CO reagieren. Obwohl die Reaktion von Singulett-P⁻-Ionen mit CO barrierelos verläuft, ist dieser Reaktionsweg angesichts der hohen Energie von +341.1 kJ mol⁻¹, die für den Verlust von H_2 aus PH_2^- aufgewendet werden muss, ungünstig. Auch die 1,2-Wasserstoffverschiebung im Addukt $(\text{H}_2\text{P}\cdots\text{CO})^-$ (AD) zu Formphosphid $(\text{HP}=\text{CHO})^-$ wurde berechnet; dieser Prozess ist – obwohl stärker exotherm (-81.4 kJ mol⁻¹) – wegen einer höheren Energiebarriere (249.6 kJ mol⁻¹) gegenüber der Entstehung von $(\text{O}=\text{C}\equiv\text{P})^-$ benachteiligt (siehe die Hintergrundinformationen für Details).

Eine realistischere quantenchemische Betrachtung des Reaktionsverlaufs müsste die Gegenkationen und Solvationsenergien einschließen.^[19] Dennoch stimmt das einfache Gasphasenmodell gut mit den experimentellen Befunden überein. Die Rechnungen deuten auch an, dass die Bindung des CO-Moleküls an ein Übergangsmetallzentrum die Elektrophilie und damit die Effizienz der Reaktion deutlich steigern sollte. Dies ist in der Tat der Fall: Wenn $[\text{Na}(\text{PH}_2)\cdot\text{Na}(\text{OtBu})_x]$ – das als PH_2^- -Quelle in der Reaktion mit CO mehr Formphosphid $[\text{Na}(\text{HP}=\text{CHO})]$ (**3**) als die Reaktion mit NaPH_2 ergibt – mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in THF bei Raumtemperatur umgesetzt wird, entsteht als einzige phosphorhaltige Spezies $[\text{Na}(\text{O}=\text{C}\equiv\text{P})(\text{thf})_{x,y}]$ (**2**), die mit ³¹P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde (Schema 2). Schließlich kann $[\text{Na}(\text{O}=\text{C}\equiv\text{P})(\text{dioxan})_{2,5}]_\infty$ (**2b**) in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit erhalten werden, wenn $[\text{Na}(\text{PH}_2)\cdot\text{Na}(\text{OtBu})_x]$ mit Ethylenkarbonat umgesetzt und das Rohprodukt aus Dioxan umkristallisiert wird.

Die zufällig entdeckte Synthese des äußerst instabilen Moleküls $\text{H}=\text{C}\equiv\text{P}$ aus



Schema 2. Alternative Synthese von $\text{Na}(\text{OCP})$ **2a,b**.

PH_3 gelang unter sehr speziellen Reaktionsbedingungen – nämlich in einem rotierenden Lichtbogen zwischen Graphit-elektroden – und gab sehr niedrige Ausbeuten. Fast genau 50 Jahre später berichten wir hier über eine verwandte, sterisch ungeschützte Verbindung mit einer $\text{P}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, die – ebenfalls zufällig entdeckt – aus Grundchemikalien hergestellt werden kann. $\text{Na}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})$ ist eine bemerkenswert stabile Substanz, die sich zu einem nützlichen Synthesebaustein in der phosphororganischen Chemie entwickeln kann. Dazu muss die Entstehung aus NaPH_2 und CO noch effizienter werden. Erste Experimente zeigen, dass dieses Ziel mit Übergangsmetallcarbonylverbindungen erreicht werden könnte, die idealerweise als Katalysatoren wirken, um die Entstehung von $(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})^-$ atomökonomisch zu gestalten.

Experimentelles

NaPH_2 wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift hergestellt.^[20]

2a,b: In einem mit trockenem, sauerstofffreiem, argonbefüllten Handschuhkasten wurden 100 mg NaPH_2 (1.79 mmol) in einem Glasgefäß in 15 mL DME suspendiert und mit einer Spritze in den Glaseinsatz eines 100-mL-Parr-Autoklaven überführt. Der Reaktor wurde bei 25 °C unter Argon verschlossen, kurz evakuiert (fünf Sekunden, um unnötige Lösungsmittelverluste zu vermeiden) und anschließend unter 105 bar Kohlenmonoxid gesetzt. Nachfolgend wurde der Reaktor auf die Reaktionstemperatur von 80 °C gebracht, wobei der Druck auf 110 bar stieg (wenn nötig, wurde der Druck mithilfe des Auslassventils auf 110 bar geregelt). Nach 16 Stunden wurde der Autoklav auf 25 °C abgekühlt und mit Argon belüftet. Die Reaktionsmischung wurde in ein Schlenk-Gefäß transferiert und anschließend der braune Niederschlag über eine mit Celite bedeckte Fritte abfiltriert. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel verdampft und so $[[\text{Na}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})(\text{DME})_2]_2]$ (**2a**) erhalten. In einer alternativen Aufarbeitungsprozedur wurde das Filtrat auf 1 mL eingeengt und das Produkt mit 13 mL Dioxan als $[[\text{Na}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})(\text{dioxan})_{2,5}]_\infty]$ (**2b**) in Form eines mikrokristallinen Pulvers ausgefällt. Ausbeute basierend auf NaPH_2 : 28 %.

2b durch Reaktion mit Ethylencarbonat: 7 g $[\text{Na}(\text{PH}_2)\cdot\text{Na}(\text{OrBu})_x]$ ($x=2.5-2.7$) (19.6 mmol) wurden in 75 mL DME gelöst und auf 0 °C gekühlt. 2.1 g Ethylencarbonat (23.5 mmol) in 25 mL DME wurden innerhalb einer Stunde tropfenweise zugeführt, wobei $[\text{Na}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]$ zum Teil als Niederschlag aus der gelben Reaktionslösung ausfiel. Die Suspension wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Das verbleibende gelbe Öl wurde in 150 mL THF aufgenommen und über Celite filtriert, um Dinatriumglycolat zu entfernen. Das klare Filtrat wurde auf 15 mL konzentriert und mit 100 mL Dioxan überschichtet. Nachdem sich beide Flüssigkeiten vollständig gemischt hatten, wurde **2b** als farbloser Niederschlag abfiltriert. Ausbeute 4.454 g $[[\text{Na}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})(\text{dioxan})_\infty]_\infty]$ (**2b**; 14.7 mmol, 75%; x variiert zwischen 2.0 und 2.6 in Abhängigkeit von den Trocknungsbedingungen; für Strukturbestimmung verwendete Kristalle enthielten $x=2.5$). Schmp. (Zers.) = (212 ± 2) °C. $^{31}\text{P}[\text{H}]\text{-NMR}$ (121.3 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 23 °C): $\delta = -392.0$ ppm (s). $^{13}\text{C}[\text{H}]\text{-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 23 °C): $\delta = 166.3$ ppm (d, $J_{\text{PC}} = 46.5$ Hz).

Eingegangen am 28. April 2011

Online veröffentlicht am 15. Juli 2011

Stichwörter: Kohlenmonoxid · Mehrfachbindungen · Phosphor · Reaktionsmechanismen · Wasserstoffeliminierung

- [1] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769.
- [2] Übersichten: a) M. Regitz in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 58–111; b) F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578.
- [3] D. P. Gates, C.-W. Tsang, V. A. Wright, M. Yam in *Metal- and Metalloid-Containing Macromolecules* (Hrsg.: A. S. Abd-El-Aziz), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, *Macromol. Symp.* **196**, S. 271–278.
- [4] Li(OCP): G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 72.
- [5] M(OCP)₂ (M = Mg–Ba): M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643*, 189.
- [6] G. Becker, G. Ditten, K. Hübner, U. Hübner, K. Merz, M. Niemeyer, N. Seidler, M. Westerhausen, Z. Zheng, *Organosilicon Chem. II* **1996**, 161.
- [7] G. Becker, G. Heckmann, K. Hübner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 34.
- [8] L. Weber, B. Torwiehe, G. Bassmann, H. G. Stamm, B. Neumann, *Organometallics* **1996**, *15*, 128.
- [9] Nach dem Einreichen dieses Manuskripts wurde über eine Synthese von NaOCP durch eine Metathesereaktion eines terminalen Niobphosphidokomplexes, $[\text{Nb}\equiv\text{P}]^-$, mit CO_2 berichtet: I. Krummenacher, C. C. Cummins, *Polyhedron* **2011**, im Druck.
- [10] M. Podewitz, J. D. van Beek, M. Wörle, T. Ott, D. Stein, H. Rüegger, B. H. Meier, M. Reiher, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7627; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7465.
- [11] J. Cordaro, D. Stein, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6159.
- [12] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie* **1975**, *1*, 516; P. Royen, W. Zschaage, A. Wutschel, *Angew. Chem. 1955*, *67*, 75.
- [13] **3** kann unabhängig nach einer Methode von Becker et al.^[4] aus NaPH_2 und Ethylformiat, $\text{HCO}(\text{OEt})$, hergestellt werden. Selbst bei höheren Temperaturen lagert sich diese Verbindung nicht zu Na(OCP) um, sondern zerstetzt sich zu einer Vielzahl von Produkten.
- [14] Strukturdaten: $[[\text{Na}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})(\text{dme})_2]_2]$ (**2a**): Farblose Kristalle von **2a** wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer konzentrierten Lösung in DME erhalten; $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{P}_2$; orthorombisch; Raumgruppe $Pna2_1$; $a = 20.084(1)$, $b = 13.6500(6)$, $c = 11.0287(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 3023.5(2)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.152$ g cm⁻³; Kristallabmessungen $0.48 \times 0.46 \times 0.21$ mm³; Diffraktometer Bruker SMART Apex mit CCD-Areadetektor; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å), 200 K, $2\theta_{\text{max}} = 56.52^\circ$; 28347 Reflexe, davon 7491 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0251$); Lösung durch direkte Methoden; empirische Absorptionskorrektur SADABS (Ver. 2.03); Verfeinerung mit voller Matrix (gegen F^2) mit SHELXTL (Ver. 6.12) und SHELXL-97; 297 Parameter, $R1 = 0.0630$ und $wR2$ (alle Daten) = 0.1937, max./min. Restelektronendichte 0.609/–0.287 e Å⁻³. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome an berechneten Positionen wurden mit gemeinsamen isotropen Auslenkungsparametern (Reitermodell) verfeinert. CCDC 774848 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [15] Berechnungen der Gasphasenstrukturen von Li(OCP) und Na(OCP) sagen gewinkelte Strukturen mit O-C-P-Winkeln von 165 bzw. 170° voraus: T. Veszprémi, T. Pasinszki, M. Fehér, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2132.
- [16] K. Hübner, P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 157.

[17] Gaussian 98 (Revision A.6), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Ciosowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh, PA, **1998**.

[18] a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Bacereido, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.

[19] Erste Rechnungen auf dem gleichen Niveau wurden für die Reaktionen $\text{LiPH}_2 + \text{CO}$ und $\text{NaPH}_2 + \text{CO}$ durchgeführt, um den Einfluss der Gegenkationen auf den MERP zu untersuchen (in der Gasphase ohne Lösungsmittel). Wie erwartet ändert die Berücksichtigung der Gegenkationen die Enthalpiewerte $\Delta H_{r,298}$, aber der generelle Verlauf der MERPs bleibt erhalten. Allerdings wird kein stabiles Addukt mit einer P-C-Bindung zwischen LiPH_2 oder NaPH_2 und CO beobachtet. Stattdessen wird ein Komplex mit einem verbrückenden Alkalimetallion zwischen H_2P^- und CO erhalten, in dem eine beträchtliche Umorientierung der Reaktanten erfolgen muss, bevor Produkt entstehen kann.

[20] P. Jacobs, K. M. Hassiepen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *531*, 108.