

Reaktive $E = C(p-p)\pi$ -Systeme, XXXIII^[1]

Side-on-Koordination des Phosphaalkins $P \equiv C - N(iPr)_2$ im 16e-Nickel(0)-Komplex $Ni(CO)PCy_3[PCN(iPr)_2]$

Joseph Grobe*, Duc Le Van, Marianne Hegemann, Bernt Krebs und Mechthild Läge

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, W-4400 Münster

Eingegangen am 3. August 1992

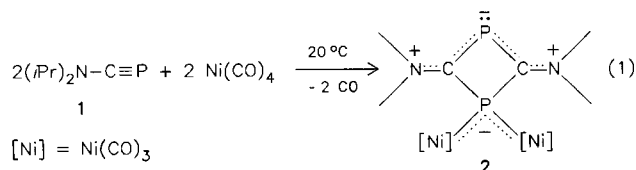
Key Words: Phosphaalkyne, amino- / Nickel carbonyl phosphane complex / π Coordination**Reactive $E = C(p-p)\pi$ Systems, XXXIII^[1]. – Side-on Coordination of the Phosphaalkyne $P \equiv C - N(iPr)_2$ in the 16e Nickel(0) Complex $Ni(CO)PCy_3[PCN(iPr)_2]$**

The reaction of (diisopropylamino)phosphaethyne $P \equiv C - N(iPr)_2$ with the nickel complex $[Ni(CO)_3PCy_3]$ – in contrast to the analogous reactions with $Ni(CO)_4$ or $Ni(CO)_3PR_3$ ($R = Me, Ph$) – leads to the novel 16e nickel(0) system $[Ni\{\eta^2-$

$P \equiv C - N(iPr)_2\}\{CO\}PCy_3]$ with a planar geometry of all skeleton atoms besides the methyl and cyclohexyl groups. Side-on coordination of the $P \equiv C$ triple bond results in an increase of the PC distance to 1.665 Å typical for phosphaalkenes.

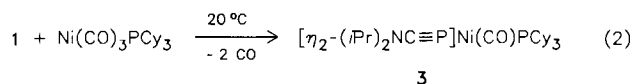
Die Koordinationschemie der Phosphaalkine hat in den vergangenen Jahren erhebliches Interesse gefunden, da sich im Vergleich zu den Alkinen durch das einsame Elektronenpaar am Phosphor zusätzliche, oft unvorhersehbare Reaktionsmöglichkeiten ergeben. Als Reagenz der Wahl für diese Untersuchungen bietet sich das gut zugängliche 2-*tert*-Butyl-1-phosphaethin an^[2,3]. In der Koordinationsphäre von Übergangsmetallen unterliegt diese Verbindung Dimerisierungs- und Cyclooligomerisierungsreaktionen, die in bisher noch wenig durchsichtiger Weise von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der ausgewählten Komplexfragmente bestimmt werden. Überraschend spärlich sind Beispiele für Einkernsysteme mit side-on- oder end-on-kordiniertem Phosphaalkin; kaum erforscht sind bisher auch die Koordinationseigenschaften von Phosphaalkinen mit Donor- oder Akzeptorsubstituenten^[4] sowie Reaktionen mit Nickelcarbonyl-Derivaten.

Die Synthese des elektronenreichen (Diisopropylamino)phosphaethins **1**^[5] bot uns die Möglichkeit zu Untersuchungen der Ligandeneigenschaften. **1** reagiert mit Tetracarbonylnickel zu einem Zweikernkomplex **2** des 1,3-Diphosphacyclobutadiens, in dem eines der beiden Phosphoratome als η^1, μ_2 -4e-Donorzentrum für zwei $Ni(CO)_3$ -Fragmente wirkt [Gl. (1)]^[6].



Zur Klärung des Reaktionsweges wurden die entsprechenden Umsetzungen von **1** mit Komplexen des Typs $Ni(CO)_3PR_3$ ($R' = Me, Ph, Cy$) untersucht. Bei Verwendung der PMe_3 - bzw. PPH_3 -Verbindung bilden sich in Analogie zu Gl. (1) labile Komplexe, die auf Grund der NMR- und IR-Daten strukturell als Phosphanderivate von **2** zu beschreiben sind $\{[Ni] = Ni(CO)_2PR_3\}$. Im Gegensatz dazu entsteht bei der Umsetzung von **1** mit $Ni(CO)_3PCy_3$ die neue 16e-Nickel(0)-Verbindung **3** [Gl. (2)] als gelber kristalliner Feststoff.

Die ³¹P-Resonanz des koordinierten Phosphaethins $iPr_2NC \equiv P$ in **3** ist gegenüber der des freien Liganden **1**^[5] um 78 ppm zu tieferem Feld verschoben; der relativ kleine ²J(PP)-Wert von 17.4 Hz spricht für eine *cis*-Anordnung der beiden unterschiedlichen P-Atome. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren beweisen die Nichtäquivalenz der beiden *iPr*-Gruppen am Stickstoff und damit eine eingeschränkte Beweglichkeit des Aminosubstituenten. Die Protonensignale sind bei 25°C breit und zeigen erst bei –40°C das erwartete Kopplungsmuster. Es ist deshalb von einer beträchtlichen Rotationsbarriere der (*iPr*)₂N-Gruppe um die N–C(P)-Bindung auszugehen, die aufgrund der geringen Stabilität der Verbindung in Lösung nicht bestimmt werden konnte. Die beobachteten Unterschiede in den δ_H - und δ_C -Werten der beiden *iPr*-Gruppen machen eine End-on-Koordination des Aminophosphaethins über das P-Atom unwahrscheinlich und favorisieren die η^2 -Anbindung des $P \equiv C$ -Systems. Aus den bei Raumtemperatur registrierten NMR-Spektren ergibt sich kein Hinweis auf eine Rotation des Phosphaalkins um die Metall/Ligand-Achse. Es liegt deshalb in Analogie zu η^2 -Phosphaalkenkomplexen des Nickels, z. B. $(Me_3P)_2Ni[(Me_3Si)_2CPC(H)(SiMe_3)_2]$ ^[7], eine starre, planare Anordnung der Liganden CO, PCy_3 und $P \equiv CN(iPr)_2$ in der Koordinationssphäre des Nickels vor.



Diese Erwartung wird durch die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchung an Einkristallen von **3** in vollem Umfang bestätigt (Abb. 1). Aus den Winkelsummen von 360° an den Zentren Ni(1), C(2) und N(1) folgt, daß die Gerüstatome Ni(1), P(1), P(2), C(1), C(2), N(1), C(3) und C(6) in einer Ebene liegen (mittlere Abweichung 0.035 Å). Eine besonders günstige Packung der Moleküle im Kristallgitter wird durch die paarweise Anordnung mit paralleler Ausrichtung der Gerüstebenen erreicht.

Über die Bindungsverhältnisse in diesem Phosphaalkinkomplex geben außer den Bindungswinkeln die Atomabstände Auskunft (Abb. 1). So entspricht der P(1)–C(2)-Abstand mit 1.665(2) Å einer P=C-Doppelbindung und ist mit dem des koordinierten *tert*-Bu-

tylphosphaethins [1.672(17) Å] im Platinkomplex $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(t\text{-BuCP})$ vergleichbar^[6]. Die Koordination führt also zu einem Anstieg der Bindungslänge von **1** [$d(\text{P}\equiv\text{C}) = 1.552(2)$ Å]^[9] um 0.113 Å. Auf eine hohe Elektronendichte am Zentralatom weist die CO-Valenzfrequenz bei 1965 cm^{-1} und der kurze $\text{Ni}(1)-\text{C}(1)$ -Abstand von $1.749(3)$ Å hin. Dementsprechend findet man in **3** mit $1.904(3)$ Å einen kürzeren $\text{Ni}(1)-\text{C}(2)$ -Abstand als bei den verwandten Nickel(0)- η^2 -Phosphaalkenkomplexen $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ni}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PC}(\text{H})(\text{SiMe}_3)_2]$ ^[7] mit $2.080(8)$ Å bzw. $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{XyP}=\text{CPh}_2)$ ^[10] mit $1.987(6)$ Å. Der mesomere und sterische Einfluß des $(i\text{Pr})_2\text{N}$ -Substituenten auf das Bindungssystem von **3** zeigt sich außer in der planaren Umgebung von N(1) auch in der Länge der $\text{N}(1)-\text{C}(2)$ -Bindung, die mit $1.330(3)$ Å Doppelbindungsanteile aufweist.

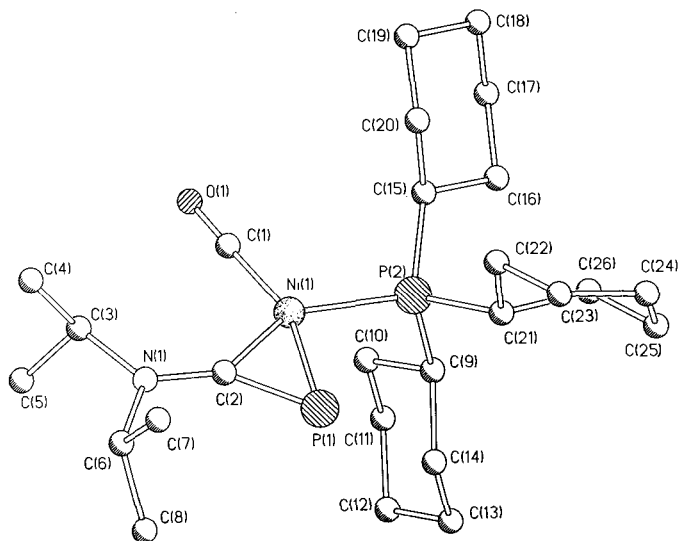


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Ni}(1)-\text{C}(1)$ 1.749(3), $\text{Ni}(1)-\text{C}(2)$ 1.904(3), $\text{Ni}(1)-\text{P}(1)$ 2.194(1), $\text{Ni}(1)-\text{P}(2)$ 2.213(1), $\text{P}(1)-\text{C}(2)$ 1.665(2), $\text{N}(1)-\text{C}(2)$ 1.330(3), $\text{N}(1)-\text{C}(3)$ 1.475(3), $\text{N}(1)-\text{C}(6)$ 1.488(3), $\text{C}(1)-\text{O}(1)$ 1.142(3); $\text{Ni}(1)-\text{P}(1)-\text{C}(2)$ 57.2(1), $\text{C}(1)-\text{Ni}(1)-\text{C}(2)$ 111.5(1), $\text{C}(1)-\text{Ni}(1)-\text{P}(2)$ 102.3(1), $\text{C}(2)-\text{Ni}(1)-\text{P}(1)$ 47.3(1), $\text{P}(1)-\text{Ni}(1)-\text{P}(2)$ 98.8(1), $\text{Ni}(1)-\text{C}(1)-\text{O}(1)$ 178.3(2), $\text{Ni}(1)-\text{C}(2)-\text{P}(1)$ 75.5(1), $\text{Ni}(1)-\text{C}(2)-\text{N}(1)$ 139.7(2), $\text{N}(1)-\text{C}(2)-\text{P}(1)$ 144.8(2), $\text{C}(2)-\text{N}(1)-\text{C}(3)$ 122.2(2), $\text{C}(2)-\text{N}(1)-\text{C}(6)$ 120.2(2), $\text{C}(3)-\text{N}(1)-\text{C}(6)$ 117.6(2)

Als 16e-Nickel(0)-Phosphaalkenkomplex verdankt **3** seine Existenz offenbar dem großen Kegelwinkel des Tricyclohexylphosphan-Liganden von 179° ^[11], der dem Aminophosphaethin eine andere sterische und elektronische Anpassung abverlangt als die Phosphane PMe_3 oder PPh_3 . Der Komplex ist in kristalliner Form unter Licht- und Luftausschluß bei 20°C haltbar, zersetzt sich allerdings in Lösung (CH_2Cl_2 , CH_3CN) rasch unter Abscheidung von elementarem Nickel und Bildung des Bis(phosphan)-Derivates $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2$ sowie weiterer P-haltiger Produkte unbekannter Zusammensetzung. Versucht man, durch Umsetzung des isolierten Komplexes **3** mit dem Aminophosphaethin **1** Oligomere von **1** zu erzeugen, so kommt es lediglich zu beschleunigter Zersetzung beider Reaktanden.

Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen werden mit Hilfe einer Standard-Vakuumapparatur durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienen Schlenkkolben

oder Mehrarm-Ampullen mit Zerschlagventilen und angesetzten NMR-Röhrchen. Die verwendeten Lösungsmittel und deuterierten Verbindungen (für NMR-Messungen) werden sorgfältig getrocknet und entgast. (Diisopropylamino)phosphaethin **1** wird nach einem früher beschriebenen Verfahren^[5] dargestellt. $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{PCy}_3$ ist durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit PCy_3 zugänglich^[12]. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. — IR: Perkin-Elmer 683. — NMR: Bruker AM 300 (300 MHz, ^1H , Standard TMS; 75.43 MHz, ^{13}C , Standard TMS), Bruker WH 90 (36.44 MHz, ^{31}P , Standard 85% H_3PO_4). — MS: Varian MAT CH 5.

Carbonyl[η^2 -2-(diisopropylamino)-1-phosphaethin](tricyclohexylphosphan)nickel(0) (**3**): In einem 50-ml-Schlenkkolben werden zu einer Lösung von 210 mg (0.5 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{PCy}_3$ in 10 ml Diethylether bei 20°C unter Argon 10 ml einer etherischen Lösung von 180 mg (1.2 mmol) $(i\text{Pr})_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{P}$ (**1**) getropft. Die gelbe Reaktionslösung färbt sich innerhalb von 10 min rotbraun. Anschließend wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der braune Rückstand in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen. Mit Hilfe einer Schutzgasfritte werden unlösliche Bestandteile $[\text{Ni}, \text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ von der Pentanlösung abgetrennt. Das Filtrat wird bis auf 5 ml eingengt und bei -20°C aufbewahrt. Nach 20 h läßt sich der Komplex **3** in Form gelber Kristalle isolieren. Allerdings führt die Zersetzung von **3** während der Aufarbeitung und der Umkristallisation zu einer deutlichen Reduktion der Ausbeute, so daß **3**, bezogen auf die eingesetzte Menge $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$, letztlich nur in einer Ausbeute von 51 mg (20%) zugänglich ist. — IR $[\text{KBr}, \nu(\text{CO})]$: 1965 cm^{-1} . — ^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 1.25\text{--}2.12$ (m, 45H, C_6H_{11} und CH_3), 3.81 (br, 1H, CH), 4.58 (br, 1H, CH). — ^1H -NMR (360 MHz, CD_2Cl_2 , -40°C): $\delta =$

Tab. 1. Koordinaten der Atome und äquivalente U -Werte von Verbindung **3**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ni(1)	0.15696(3)	0.23685(2)	0.45911(2)	0.0167(2)
P(1)	0.35935(7)	0.28793(6)	0.43546(6)	0.0281(3)
P(2)	0.10389(6)	0.35743(5)	0.29037(5)	0.0162(2)
O(1)	-0.0759(2)	0.1059(2)	0.5626(2)	0.055(1)
N(1)	0.3143(2)	0.1002(2)	0.6547(2)	0.0199(8)
C(1)	0.0167(3)	0.1569(2)	0.5232(2)	0.028(1)
C(2)	0.2925(2)	0.1815(2)	0.5535(2)	0.019(1)
C(3)	0.2115(3)	0.0215(2)	0.7330(2)	0.024(1)
C(4)	0.1702(3)	0.0280(3)	0.8568(3)	0.036(2)
C(5)	0.2626(4)	-0.1035(2)	0.7339(3)	0.036(2)
C(6)	0.4474(2)	0.0838(2)	0.6909(2)	0.022(1)
C(7)	0.4588(3)	0.1902(2)	0.7183(3)	0.032(2)
C(8)	0.5719(3)	0.0549(3)	0.6008(3)	0.031(1)
C(9)	0.1760(2)	0.2928(2)	0.1710(2)	0.020(1)
C(10)	0.1213(3)	0.1761(2)	0.2052(3)	0.030(2)
C(11)	0.1732(3)	0.1228(3)	0.1065(3)	0.035(2)
C(12)	0.3312(3)	0.1046(2)	0.0726(2)	0.029(1)
C(13)	0.3886(3)	0.2182(3)	0.0413(3)	0.036(2)
C(14)	0.3351(3)	0.2719(2)	0.1397(2)	0.028(1)
C(15)	-0.0862(2)	0.3840(2)	0.2976(2)	0.019(1)
C(16)	-0.1401(3)	0.4396(3)	0.1834(2)	0.036(2)
C(17)	-0.2968(3)	0.4372(3)	0.2094(3)	0.036(2)
C(18)	-0.3762(3)	0.4979(2)	0.2976(3)	0.030(1)
C(19)	-0.3227(3)	0.4447(3)	0.4105(3)	0.039(2)
C(20)	-0.1667(3)	0.4470(3)	0.3851(2)	0.029(1)
C(21)	0.1730(3)	0.4998(2)	0.2299(2)	0.019(1)
C(22)	0.1367(3)	0.5677(2)	0.3157(2)	0.032(2)
C(23)	0.2230(3)	0.6678(2)	0.2705(2)	0.033(2)
C(24)	0.2063(4)	0.7499(2)	0.1488(3)	0.038(2)
C(25)	0.2676(9)	0.6721(6)	0.0609(5)	0.034(3)*
C(26)	0.1224(8)	0.5917(5)	0.1173(5)	0.022(3)*
C(25A)	0.2110(8)	0.6929(8)	0.0640(8)	0.038(2)*
C(26A)	0.1731(7)	0.5743(7)	0.1006(7)	0.031(2)*

* Besetzungsfaktor 0.5.

1.20–2.08 (m, 45H, C₆H₁₁ und CH₃), 3.78 [sept, ³J(HH) = 6.19 Hz, 1H, CH], 4.53 [sept, ³J(HH) = 6.19 Hz, 1H, CH]. – ³¹P-NMR (36.44 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = –21.8 [d, ²J(PP) = 17.4 Hz, PCN], 45.0 [d, ²J(PP) = 17.4 Hz, PCy₃]. – ¹³C-NMR (75.43 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 19.0 (br, CH₃), 20.5 (br, CH₃); 27.1 und 30.8 (jeweils s, C₆H₁₁, CCCP, CCCCPC), 28.3 [d, ²J(PC) = 10.6 Hz, C₆H₁₁, CCP], 36.1 [d, ¹J(PC) = 15.8 Hz, C₆H₁₁, CPC]; 47.6 (br, CH), 62.8 (br, CH); 199.8 (s, CO), 204.5 [dd, ¹J(PC) = 103.5, ²J(PC) = 29.8 Hz, PCN]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 509 (1) [M⁺], 280 (100) [PCy₃]⁺.

C₂₆H₄₇NNiOP₂ (510.3) Ber. C 61.14 H 9.21 N 2.74

Gef. C 61.53 H 9.58 N 2.89

Röntgenstrukturanalyse von 3: Einkristalle aus Pentan. – Kristalldaten^[13]: C₂₆H₄₇NNiOP₂ (510.3); gelber Kristall; triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$; *a* = 10.130(1), *b* = 12.411(1), *c* = 12.562(2) Å; α = 67.82(1), β = 73.60(1), γ = 76.53(1)°; *V* = 1389 Å³; *Z* = 2; *d_r* = 1.22 g/cm³; Siemens-P3-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-*K_α*-Strahlung; Meßtemperatur 170 K; Größe der Einkristalle: 0.40 × 0.38 × 0.32 mm. Datensammlung: 2 θ -Bereich, 4–52° (*h*, $\pm k$, $\pm l$); Meßgeschwindigkeit 3–29°/min (intensitätsabhängig); Zahl der unabhängigen gemessenen Reflexe 6089; Zahl der Reflexe mit *I* > 2 σ (*I*) 4811. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL-plus). Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (volle Matrix); H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthese und verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren. *R* = 0.0338; *R_w* = 0.0365. Atomparameter finden sich in Tab. 1.

^[1] XXXII. Mitteilung: J. Grobe, D. Le Van, U. Althoff, G. Lange, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 567–570.

^[2] P. Binger, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, S. 90–111.

^[3] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327–1362.

^[4] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1484–1508.

^[5] J. Grobe, D. Le Van, B. Lüth, M. Hegemann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2317–2320.

^[6] J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 94–96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 95–96.

^[7] A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, A. L. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3737–3738; A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. M. Zhang, *ibid.* **1984**, 106, 7015–7020.

^[8] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1141–1143.

^[9] G. Becker, J. Grobe, unveröffentlichte Ergebnisse.

^[10] Th. A. Van der Knaap, L. W. Jenneskens, H. J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, C33–C36.

^[11] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2956–2965.

^[12] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2953–2956.

^[13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56553, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[306/92]