

η^1 -KOMPLEXIERUNG EINES 1-PHOSPHAALLENS MIT NICKELTETRACARBONYL

R. APPEL*, F. KNOCH und V. WINKHAUS

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 19. November 1985)

Summary

η^1 - $[(\text{CO})_3\text{Ni}(\text{RP}=\text{C}=\text{CPh}_2)]$ (R = 2,4,6-tri-*t*-butylphenyl), the first complex of a 1-phosphaallene has been isolated and the structure has been determined by X-ray analysis.

Zusammenfassung

η^1 - $[(\text{CO})_3\text{Ni}(\text{RP}=\text{C}=\text{CPh}_2)]$ (R = 2,4,6-tri-*t*-butylphenyl) wurde als erster Komplex eines 1-Phosphaallens isoliert und seine Struktur röntgenographisch bestimmt.

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen als Liganden in Übergangsmetall-Komplexen finden zur Zeit breites Interesse. Untersuchungen an isolierten PC-Doppelbindungen mit zweifach koordiniertem P-Atom haben gezeigt, dass diese als η^1 - (P-Koordination) [1,2], als η^2 - (PC-Koordination) [3,4] wie auch gleichzeitig als η^1 -, η^2 -Komplexliganden [5–8] vorliegen können.

Von Nixon wurde kürzlich der Platinkomplex $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{RP}=\text{C}=\text{PR})]$ (R = 2,4,6-tri-*t*-butylphenyl) beschrieben [9], in welchem erstmals ein Vertreter aus der Reihe der Phosphacumulene $\text{RP}=\text{C}=\text{X}$ (X = O [10,11], NR [12,13], CR_2 [13,14], S [15], PR [16,17]) als Komplexligand fungiert. In diesem Komplex erfolgt η^2 -Koordination über eine der PC-Doppelbindungen des 1,3-Diphosphaallens. Wir berichten nun über die Synthese und Röntgenstruktur [18] des ersten Metallkomplexes eines 1-Phosphaallens (X = CR_2).

Das Phosphaallen I reagiert bei 55°C mit überschüssigem Nickel-tetracarbonyl (II) zum Tricarbonylnickelkomplex III, der in Form farbloser Kristalle (Fp. 129°C, Zers.) isoliert werden kann (Gl. 1). Sein ^{31}P -NMR-Signal bei δ 78.1 ppm weicht nur unwesentlich von dem des freien Allens I [14] zu tiefem Feld ab. Wie die Röntgenstruktur von III (Fig. 1) beweist, hat die Komplexierung nur geringfügigen

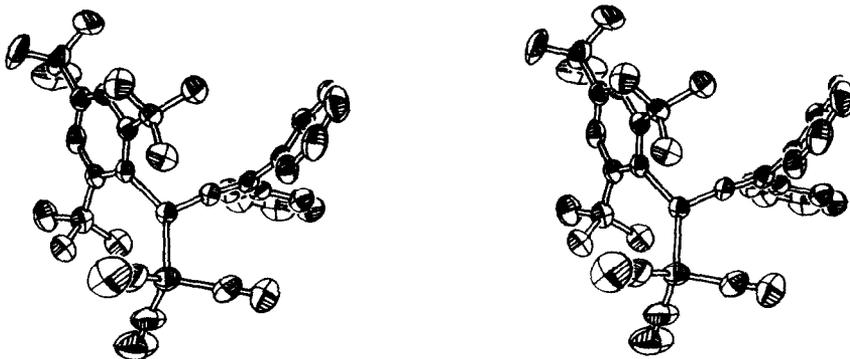
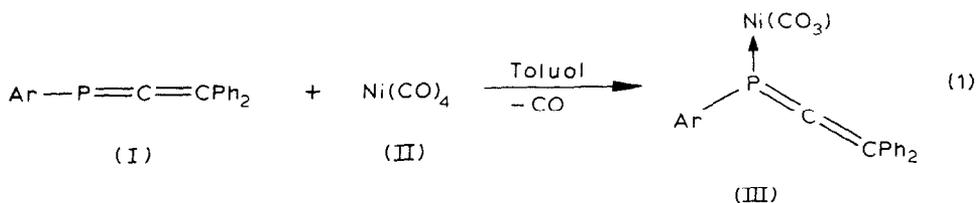


Fig. 1. Stereobild von III.

Einfluss auf die Geometrie des η^1 -koordinierten Phosphaallens in III. Die Umgebung des P-Atoms ist im Rahmen der Messgenauigkeit planar. Beim Auflösen



Ar = 2,4,6-tri-*t*-butylphenyl

von kristallinem III in Benzol bildet sich das ursprüngliche Phosphaallen I zurück, was auf eine hohe Labilität der koordinativen Bindung deutet.

Experimenteller Teil

Die Reaktion wurde in getrocknetem Lösungsmittel unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren: ^{31}P -NMR: Varian FT 80 A, 32.4 MHz, ^1H -NMR: Varian EM 360 A, 60 MHz. IR: Perkin-Elmer Typ 457. Mikroanalyse: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

*Tricarbonyl[1-(2',4',6'-tri-*t*-butylphenyl)-3,3-diphenyl-1-phosphaallen]nickel(0) (III)*

Aus 4.54 g (10 mmol) I wird eine bei 40°C gesättigte Toluollösung hergestellt. Bei dieser Temperatur werden 8.54 g (50 mmol) Nickeltriacarbonyl zügig zugegeben. Anschliessend lässt man 3 h bei 55°C rühren. Danach werden bei Raumtemperatur weitere 3.41 g (20 mmol) Nickeltriacarbonyl zugegeben und erneut wird 2 h bei 55°C gerührt. Beim anschliessenden Abkühlen auf -5°C fallen quaderförmige farblose Kristalle aus. Ausbeute 3.8 g (63%), Fp. 129°C (Zersetzung). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , δ (ppm)): δ 78.1 (s). ^1H -NMR (C_6D_6 , δ (ppm)): δ 1.3-1.9 (s, br., 27H, *t*-Bu), 7.1-7.8 (s, br., 12H, ArH, Ph). IR (KBr): 2080, 2020, 1990 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{O}$).

Gef.: C, 70.83; H, 6.62; P, 5.10; Ni, 9.63. $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{NiO}_3\text{P}$ (597.4) ber.: C, 70.37; H, 6.58; P, 5.18; Ni, 9.83%.

Literatur

- 1 H. Eshitağ-Hosseini, H.W. Kroto, J.F. Nixon, M.J. Maah und M.J. Taylor, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1981) 199.
- 2 R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel und F. Knoch, Angew. Chem., 96 (1984) 905.
- 3 S.I.A. Resayes, S.I. Klein, H.W. Kroto, M.F. Meidine und J.F. Nixon, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1983) 930.
- 4 T.A. Van Der Knaap, L.W. Jenneskens, H.J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig und A.L. Spek, J. Organomet. Chem., 254 (1983) C33.
- 5 T.A. Van Der Knaap und F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 1756.
- 6 H.W. Kroto, S.I. Klein, M.F. Meidine, J.F. Nixon, R.K. Harris, K.J. Packer und P. Reams, J. Organomet. Chem., 280 (1985) 281.
- 7 S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 826.
- 8 R. Appel, C. Casser und F. Knoch, J. Organomet. Chem., 293 (1985) 213.
- 9 C.A. Akpan, M.F. Meidine, J.F. Nixon, M. Yoshifuji, K. Toyota und N. Inamoto, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 946.
- 10 R. Appel und W. Paulen, Tetrahedron Lett., (1983) 2639.
- 11 R. Appel und W. Paulen, Angew. Chem., 95 (1983) 807.
- 12 O.I. Kolodiazhnyi, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 4933.
- 13 M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama und N. Inamoto, Tetrahedron Lett., (1984) 1809.
- 14 R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus und F. Knoch, Angew. Chem., 96 (1984) 620.
- 15 R. Appel, P. Fölling, L. Krieger, M. Siray und F. Knoch, Angew. Chem., 96 (1984) 981.
- 16 M. Yoshifuji, K. Toyota und N. Inamoto, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 689.
- 17 H.H. Karsch, H.U. Reisacher und G. Müller, Angew. Chem., 96 (1984) 619.
- 18 Röntgenstrukturdaten von III: Monoklin $P2_1/n$. a 1299.6(4), b 1682.3(4), c 1514.9(5) pm, β 99.05(3)°. V 3270.8(18) $\times 10^6$ pm³. ρ_{ber} 1.21 g cm⁻³. $Z = 4$. Die Struktur wurde nach Direkten Methoden (SHELXTL) aus 3727 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und bis R 6.9% (R_w 5.5%) verfeinert. Abstände: NiP 223.4(1), P=C 161.5(5), PC(1)-Ar 184.2(5), C=C 131.8(6) pm. Winkel: NiP=C 121.2(2), C=PC(1)-Ar 102.4(2), P=C=C 171.5(4)°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-51674 hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.