

Reaktive E=C(p-p) π -Systeme. XLII [1]**Neue Koordinationsverbindungen des 2-(Diisopropylamino)-1-phosphaethins: $[\{\eta^4\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})_2\}\text{Ni}\{\eta^2\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})\}]$, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\eta^2\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})\}]$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\eta^2\text{-}\mu^2\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})\}]$**

Joseph Grobe*, Duc Le Van, Franz Immel, Marianne Hegemann, Bernt Krebs und Mechtild Läge

Münster, Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juni 1995.

In memoriam Wilhelm Klemm

Inhaltsübersicht. 2-(Diisopropylamino)-phosphaethin $i\text{Pr}_2\text{N-C}\equiv\text{P}$ (**2**) reagiert mit den Ni(0)-Komplexen $[\text{Ni}(1,5\text{-Cyclooctadien})_2]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{CO})_3(1\text{-Azabicyclo}[2.2.2]\text{octan})]$ zu dem neuen Komplex $[\{\eta^4\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})_2\}\text{Ni}\{\eta^2\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})\}]$ (**5**), der zwei Moleküle **2** in Form des 1,3-Diphosphacyclobutadiensystems und ein Molekül **2** „side-on“ koordiniert als π -Liganden enthält. Die Molekülstruktur von **5**, ermittelt durch Röntgenbeugung an Einkristallen, bestätigt die aus den NMR-Daten (^1H , ^{13}C , ^{31}P) abgeleiteten Spinsysteme und Rotationsbarrieren. Die PC-Abstände des Vierrings sind mit 1,817(2) bzw. 1,818(2) Å erwartungsgemäß erheblich länger als die PC-Bindung des η^2 -koordinierten Phosphaalkins **2** [1,671(2) Å]. Bei den Umsetzungen von **2** mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ bzw. $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ entspricht das koordinative Verhalten dem von Alkinen; sie liefern die Komplexe $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\eta^2\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})\}]$ (**7**) mit side-on gebundenem **2** bzw. $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\eta^2\text{-}\mu^2\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})\}]$ mit **2** als 4e-Donorbrücke in quantitativer Ausbeute.

Bei dem Versuch, aus **2** und CuCl bzw. CuI Kupfer(I)-Komplexe des Aminophosphaalkins darzustellen, bildet sich unter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit als einziges isolierbares

Produkt das $1\lambda^3$, $3\lambda^5$ -Diphospheten $(i\text{Pr}_2\text{N})\text{CPC}(i\text{Pr}_2\text{N})\text{PO}_2$ (**10**) in beträchtlicher Menge (Reinausbeute: ca. 20%). Für **10** ergibt sich aus der Kristallstrukturanalyse eine enge Beziehung zu dem Diamino-2-phosphaallyl-Kation

$[\text{MePC}(i\text{Pr}_2\text{N})\text{PC}(i\text{Pr}_2\text{N})]^+$ (**12**), dem 1,3-Diphosphacyclobutadien-Liganden $(i\text{Pr}_2\text{NCP})_2$ im Zweikernkomplex $[\{\eta^1\text{-}\mu^2\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})_2\}\text{Ni}_2(\text{CO})_6]$ (**3a**) sowie zu den von Becker et al. [11 b, 35] dargestellten Heterocyclen

$(\text{dme})_2\text{LiOCPC}[\text{OLi}(\text{dme})_2]\text{PE}'_2$ ($\text{E}' = \text{S}$, **11a**; $\text{E}' = \text{Se}$, **11b**).

Reactive E=C(pp) π -Systems. XLII [1]**Novel Coordination Compounds of 2-(Diisopropylamino)-1-phosphaethyne: $[\{\eta^4\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})_2\}\text{Ni}\{\eta^2\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})\}]$, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\eta^2\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})\}]$, and $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\eta^2\text{-}\mu^2\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})\}]$**

Abstract. 2-(Diisopropylamino)-phosphaethyne $i\text{Pr}_2\text{N-C}\equiv\text{P}$ (**2**) reacts with the Ni(0)-complexes $[\text{Ni}(1,5\text{-cyclooctadiene})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{CO})_3(1\text{-azabicyclo}[2.2.2]\text{octane})]$, respectively, to give the novel complex $[\{\eta^4\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})_2\}\text{Ni}\{\eta^2\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})\}]$ (**5**), with the 1,3-diphosphacyclobutadiene derivative and **2** (side-on) as π -ligands. The molecular structure of **5** determined by X-ray diffraction on single crystals proves the spin systems and rotational barriers deduced from NMR-data (^1H , ^{13}C , ^{31}P). The PC distances of the four-membered ring of 1.817(2) and 1.818(2) Å – as expected – are considerably longer than the PC bond of the η^2 -coordinated phosphaalkyne **2** [1.671(2) Å]. – In the re-

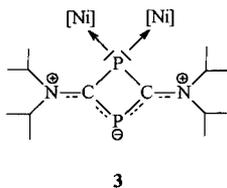
actions of **2** with $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ or $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ the ligand properties of **2** resemble those of alkynes affording the complexes $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\eta^2\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})\}]$ (**7**) with side-on coordinated **2** and $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\eta^2\text{-}\mu^2\text{-}(i\text{Pr}_2\text{NCP})\}]$ with **2** acting as a 4e donor bridge in quantitative yield.

In attempts to prepare copper(I) complexes of the aminophosphaalkyne **2** by reaction with CuCl or CuI the only isolable product formed in reasonable amounts under the influence of air and moisture is the $1\lambda^3$, $3\lambda^5$ -diphosphetene $(i\text{Pr}_2\text{N})\text{CPC}(i\text{Pr}_2\text{N})\text{PO}_2$ (**10**) (isolated yield: ca. 20%). The crystal structure analysis of **10** indicates a strong struc-

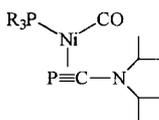
tural relationship to the diamino-2-phosphaallyl cation $[\text{MePC}(\text{iPr}_2\text{N})\text{PC}(\text{iPr}_2\text{N})]^+$ (**12**), the 1,3-diphosfacyclobutadiene ligand $(\text{iPr}_2\text{NCP})_2$ in the binuclear complex $[\{\eta^1, \mu^2-(\text{iPr}_2\text{NCP})_2\}\text{Ni}_2(\text{CO})_6]$ (**3a**) as well as to the heterocycles $(\text{dme})_2\text{LiOCPC}[\text{OLi}(\text{dme})_2]\text{PE}'_2$ ($\text{E}' = \text{S}$, **11a**; $\text{E}' = \text{Se}$, **11b**) prepared by *Becker* et al. [11 b, 35].

Einleitung

Die von *Becker* et al. [2] 1981 veröffentlichte Synthese des 2-*tert*-Butyl-1- λ^3 -phosphaethins **1** löste eine ungewöhnlich rasche und fruchtbare Entwicklung auf dem Gebiet der Phosphaalkin-Chemie aus [3]. Die präparativ leicht zugängliche Verbindung **1** findet weltweit Anwendung zur Darstellung neuartiger Organophosphorverbindungen mit Ring- und Käfigstrukturen [3, 4]. Die Synthese basiert in der Regel auf Cycloadditionsreaktionen der auf unterschiedliche Weise aktivierten Phosphaalkine. Als besonders wirksam hat sich der Aufbau von Oligomeren in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen erwiesen. Wichtige aktuelle Beispiele für Produkte aus Templatsynthesen an Übergangsmetallen sind $1\lambda^3$, $3\lambda^5$ -Diphosphinine [5], 1,3,5,7-Tetraphosphabarrele [6] und das Hexamere $(\text{iBuCP})_6$ [7]. In vielen Fällen ist der Verlauf der Cyclooligomerisierung von **1** mechanistisch weitgehend ungeklärt; es werden plausible Reaktionswege formuliert, die sich an der Deutung von Alkin-Reaktionen orientieren. Zur Klärung der Aufbauprinzipien können am ehesten entsprechende Untersuchungen an Phosphaalkinen mit Elektronendonator- oder -akzeptor-Substituenten beitragen [8]. Diese sind jedoch in aller Regel weniger leicht zugänglich und weniger inert als die Alkylphosphaalkine und deshalb für die notwendigen Studien oft ungeeignet. So sind die chemischen Eigenschaften heterosubstituierter Phosphaalkine $\text{P}\equiv\text{C}-\text{X}$, obwohl in wachsender Zahl verfügbar ($\text{X} = \text{F}$ [9], Cl [10], $\text{OLi}(\text{dme})_2$ [11], $\text{SLi}(\text{dme})_2$ [12], NR_2 [13], PPh_3^+ [14]), bisher nur spärlich untersucht. Dies gilt insbesondere hinsichtlich ihres reaktiven Verhaltens in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen. Bekannt sind bisher nur zwei Typen von Ni(0)-Komplexen mit $\text{iPr}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{P}$ Liganden, nämlich drei Vertreter des Typs **3** und eine Verbindung des Typs **4** mit $\text{R} = \text{Cyclohexyl}$.



3



4

$[\text{Ni}] = \text{Ni}(\text{CO})_3$ (**3a**); $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ (**3b**);
 $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ (**3c**)

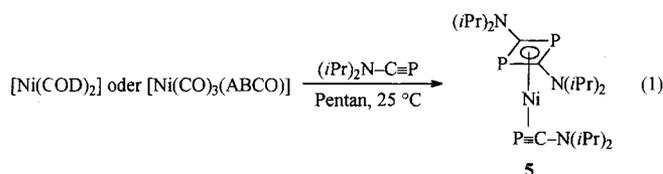
Deshalb untersuchen wir seit einiger Zeit parallel zur Molekülchemie des Phosphaalkins **2** [18, 19] auch seine

Keywords: Phosphaalkyne, amino-; nickel, platinum, cobalt complexes; $1\lambda^3$, $3\lambda^5$ -diphosphetene; ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra; X-ray structure determination

Ligandeneigenschaften. Wir berichten hier über Reaktionen von **2** mit bekannten substitutionslabilen Komplexen des Nickels, Platins und Cobalts, und zwar mit $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{ABCO})]$, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. In die Untersuchungen wurden auch die Kupfer(I)-Verbindungen CuCl und CuI einbezogen.

Umsetzung von $\text{iPr}_2\text{NC}\equiv\text{P}$ (**2**) mit $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{ABCO})]$

Setzt man das Phosphaalkin **2** bei 25°C in Pentan im Molverhältnis 4:1 mit $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{ABCO})]$ um, so zeigt die rasche Farbänderung der Reaktionslösung von zitronengelb nach dunkelbraun eine spontane Reaktion an. Entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt den Rückstand in Pentan auf, so erhält man nach Filtration durch Kristallisation bei -20°C in beiden Fällen den neuen Komplex $[\{\eta^4-(\text{iPr}_2\text{NCP})_2\}\text{Ni}\{\eta^2-(\text{iPr}_2\text{NCP})\}]$ (**5**) in Reinausbeuten von 33–38% [Gl. (1)].



(COD: 1,5-Cyclooctadien; ABCO: 1-Azabicyclo[2.2.2]octan)

5 fällt in dunkelroten Kristallen an und ist in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur monatelang haltbar; dagegen zersetzt sich der Komplex in Dichlormethan oder Chloroform rasch. Zusammensetzung und Konstitution von **5** wurden durch Elementaranalyse, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P)- und IR-Spektren sowie durch eine Röntgenbeugungsuntersuchung gesichert. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** beobachtet man das Signal des η^2 -koordinierten Phosphaalkins **2** bei $-20,9$ ppm als Dublett von Dubletts. Der δ_p -Wert stimmt mit der chemischen Verschiebung von $-21,8$ ppm des analogen P-Atoms im Komplex **4** gut überein. Die ^{31}P -Resonanz des koordinierten 1,3-Diphosfacyclobutadiens $(\text{iPr}_2\text{NCP})_2$ in **5** besteht aus zwei Signalen gleicher Intensität bei $\delta_p = -0,1$ ppm [$^2J(\text{PP}) = 6,5$ Hz] und $\delta_p = 7,2$ ppm [$^2J(\text{PP}) = 27,7$ Hz]. Diese δ_p -Werte sind im Vergleich zu den Signalen des an Nickel koordinierten 1,3-Diphosfacyclobutadiens $(\text{iBuCP})_2$ [20] um ca. 75 ppm zu höherem Feld verschoben, ein Befund, der dem starken π -Donoreffekt des Diisopropylamino-Sub-

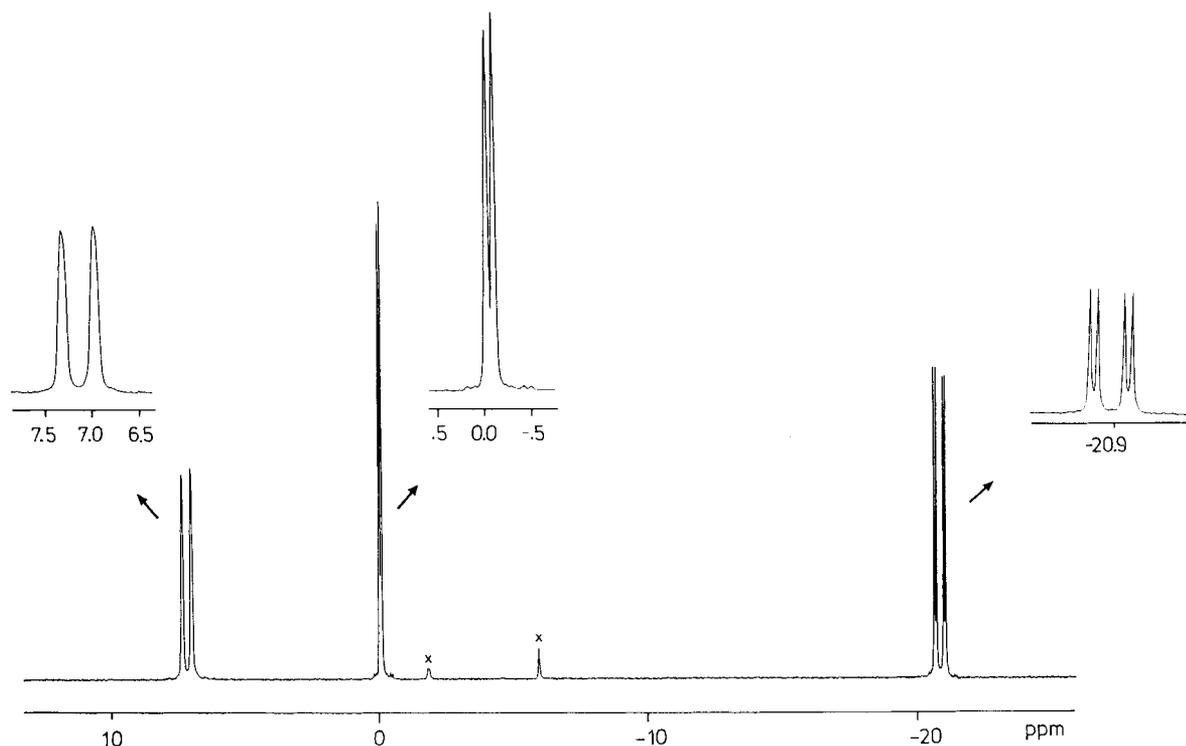


Abb. 1 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** (CD_2Cl_2 , 25°C); (x): Signale der Zersetzungsprodukte während der Langzeit-Messung

stituenten zuzuschreiben ist. Aus den Kopplungsmustern der ^{31}P -NMR-Signale (Abb. 1) folgt, daß das η^2 -koordinierte Phosphaalkin **2** bei Raumtemperatur nicht um die Ni/Ligand-Achse rotiert. Die Zuordnung der Phosphoresonanzen erfolgt in Anlehnung an Literaturangaben für ähnliche η^2 -Phosphaalken/Phosphan-Nickelkomplexe, für die das Signal mit der größeren Kopplung $^2J(\text{PP})$ dem zum niederkoordinierten P-Atom *trans*-ständigen Phosphanliganden zugeordnet wurde [21].

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** enthält im Bereich der CH_3 - und CH -Gruppen vier Signale, die auf eine eingeschränkte Rotation der Aminogruppen um die N—C(P)-Bindung zurückzuführen sind. Die Resonanz der Ring-Kohlenstoffatome von **5** wird in Übereinstimmung mit den ^{13}C -NMR-Daten des Sandwich-Komplexes Bis(2,2-di-*t*butyl- η^4 -1,3-diphosphacyclobutadien)-nickel **6** [20] bei $\delta_{\text{C}} = 139,5$ ppm beobachtet und erscheint als Pseudotriplett mit $^1J(\text{PC}) = 49,1$ Hz. Das Signal des Phosphaalkin-C-Atoms findet sich bei 204,5 ppm und weist eine $^1J(\text{PC})$ -Kopplung von 109,0 Hz auf. Die Daten sind vergleichbar mit denen des η^2 -koordinierten Phosphaalkins **2** im Komplex **4** ($\delta_{\text{C}} = 204,5$ ppm; $^1J(\text{PC}) = 103,5$ Hz [17]). Die im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtete Rotationshinderung um die N—C(P)-Bindungen geben im ^1H -NMR-Spektrum Anlaß zu vier komplexen Signalen für die nichtäquivalenten *i*Pr-Gruppen (je zwei vom η^2 -koordinierten Phosphaalkin und vom η^4 -gebundenen 1,3-Diphosphacyclobutadienring).

Die wichtigsten Informationen über die Bindungsverhältnisse in **5** liefert die Kristallstrukturanalyse. In Übereinstimmung mit den NMR-Daten zeigt Abb. 2, daß

der 16e-Nickel(0)-Komplex einen η^4 -koordinierten 1,3-Diphosphacyclobutadien-Liganden (*i*Pr $_2$ NCP) $_2$ und einen η^2 -gebundenen Phosphaalkin-Liganden *i*Pr $_2$ NCP enthält. Mit mittleren Abweichungen von 0,045 Å liegen das zentrale Nickelatom, die Phosphoratome P(1) und P(2) des Heterocyclus und die Atome P(3) und C(3) des η^2 -gebundenen Phosphaalkins in einer Ebene; diese enthält außerdem die Skelettatome N(3), C(16) und C(19) des Phosphaalkins. Die Abstände zwischen dem Nickelatom und den Ringatomen des 1,3-Diphosphacyclobutadiens entsprechen mit Werten von 2,148(2) bzw. 2,142(2) Å für NiC und 2,282(1) bzw. 2,309(1) Å für NiP den Erwartungen [20]. Die NiC(3)- und NiP(3)-Abstände von 1,884(2) bzw. 2,179(1) Å sind deutlich kürzer und eher mit den Strukturdaten des Komplexes **4** [$d(\text{NiC}) = 1,904(3)$; $d(\text{NiP}) = 2,194(1)$ Å] vergleichbar [17].

Der P(3)—C(3)-Abstand von 1,671(2) Å entspricht einer P=C-Doppelbindung [22] und stimmt mit den Daten verwandter Komplexe gut überein, z. B. **4**: $d(\text{PC}) = 1,665(2)$ Å [17]; $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\eta^2-(t\text{BuCP})\}]$: $d(\text{PC}) = 1,671(2)$ Å [23]. Die η^2 -Koordination des Phosphaalkins **2** führt also zu einer Aufweitung der PC-Bindung von 1,552 auf 1,671 Å. Das Bindungssystem von **5** wird durch die Diisopropylamino-Substituenten mesomer stark beeinflusst. Dies zeigt sich in der planaren Umgebung von N(3) (Winkelsumme: $359,7^\circ$) ebenso wie in der Länge der N(3)C(3)-Bindung, die mit 1,334(3) Å erhebliche Doppelbindungsanteile aufweist. Die elektronische Wechselwirkung der *i*Pr $_2$ N-Gruppen mit dem π -System des 1,3-Diphosphacyclobutadiens wird ebenfalls durch

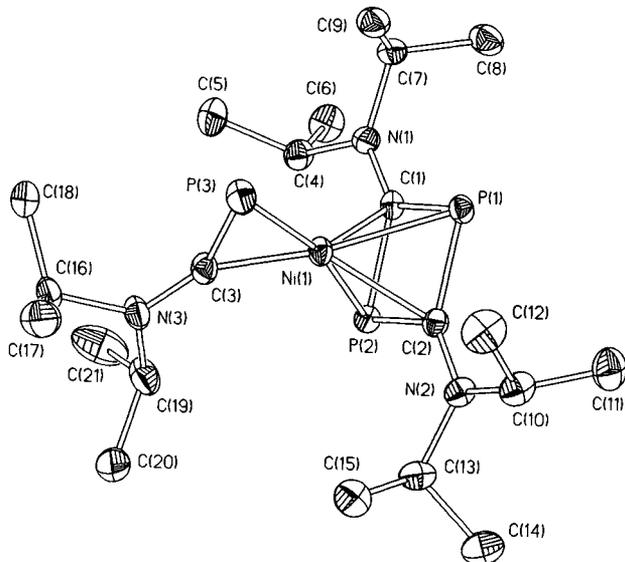


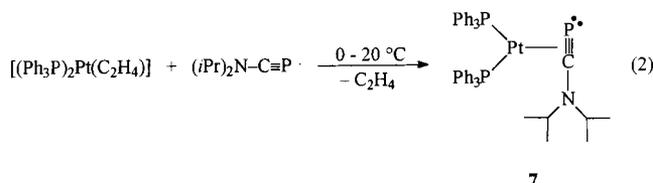
Abb. 2 Molekülstruktur des Komplexes **5** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ni(1)—C(1) 2,148(2), Ni(1)—C(2) 2,142(2), Ni(1)—C(3) 1,884(2), Ni(1)—P(1) 2,309(1), Ni(1)—P(2) 2,282(1), Ni(1)—P(3) 2,179(1), P(1)—C(2) 1,818(2), P(1)—C(1) 1,817(2), P(2)—C(2) 1,815(2), P(2)—C(1) 1,819(2), P(3)—C(3) 1,671(2), N(1)—C(1) 1,340(3), N(2)—C(2) 1,341(3), N(3)—C(3) 1,334(3); C(1)—P(1)—C(2) 79,0(1), C(1)—P(2)—C(2) 79,0(1), Ni(1)—P(3)—C(3) 56,8(1), P(1)—C(1)—P(2) 100,9(1), P(1)—C(2)—P(2) 101,1(1), P(3)—C(3)—N(3) 146,5(2), Ni(1)—C(3)—P(3) 75,3(1), Ni(1)—C(3)—N(3) 138,1(2), C(1)—N(1)—C(4) 119,5(2), C(1)—N(1)—C(7) 122,5(2), C(4)—N(1)—C(7) 117,5(2), C(2)—N(2)—C(10) 123,0(2), C(2)—N(2)—C(13) 118,9(2), C(10)—N(2)—C(13) 117,3(2), C(3)—N(3)—C(16) 120,0(2), C(3)—N(3)—C(19) 121,9(2), C(16)—N(3)—C(19) 117,9(2)

die planare Umgebung der Atome N(1) und N(2) dokumentiert (mittlere Abweichung von der aus dem Vierring und den beiden N-Atomen gebildeten Ebene: 0,006 Å) und durch N(1)C(1)- bzw. N(2)C(2)-Bindungslängen von 1,340(3) bzw. 1,341(3) Å belegt. Die π -Donorwirkung der Aminosubstituenten führt zu PC-Abständen im Heterocyclobutadienring von 1,817(2) bzw. 1,818(2) Å, die damit signifikant größer sind als im bereits erwähnten Sandwich-Komplex **6** [20] mit zwei *t*Bu-substituierten 1,3-Diphosphacyclobutadien-Liganden [$d(\text{PC}) = 1,793(9)$ bzw. $1,806(8)$ Å]. Ähnlich wie bei **6** und anderen Halbsandwich-Komplexen mit η^4 -(*t*BuCP)₂-Liganden [24] wird auch in **5** eine rhombische Verzerrung des viergliedrigen Heterocyclus beobachtet: Die CPC-Winkel liegen mit 79,0° deutlich unter, die PCP-Winkel mit 100,9(1) und 101,1(1)° deutlich über 90°. Im Komplex **5** liegt wie in der früher dargestellten Verbindung **4** offensichtlich ein elektronisch und sterisch günstiges 16e-Nickel(0)-system unter Beteiligung von Dialkylaminophosphaalkin-Liganden vor. Die besondere Stabilität wird zum einen durch die Tatsache belegt, daß **5** sowohl aus [Ni(COD)₂] als auch aus [Ni(CO)₃(ABCO)]

mit **2** quantitativ gebildet wird, und folgt zum anderen aus dem Befund, daß die weitere Umsetzung mit **2** zum entsprechenden Sandwich-Komplex nicht gelingt.

Synthese und Charakterisierung der Komplexe [(Ph₃P)₂Pt(η^2 -(*i*Pr₂NCP))] (**7**) und [Co₂(CO)₆(η^2 - μ^2 -(*i*Pr₂NCP))] (**8**)

Das Aminophosphaalkin **2** reagiert mit [(Ph₃P)₂Pt(C₂H₄)] in Toluol bereits zwischen 0 und 20 °C spontan und quantitativ zu dem hellgelben Platinkomplex **7** [Gl. (2)].



Alle NMR-spektroskopischen Befunde bestätigen die η^2 -Koordination des Phosphaalkins an das Platin. So sind in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Meßtemperatur: 25 °C) die Resonanzen der beiden *i*Pr-Gruppen des Amino-Substituenten deutlich separiert, so daß eine Rotation um die N—C(P)-Bindung ausgeschlossen werden kann. Das ¹³C-Signal des Phosphaethin-C-Atoms liegt erwartungsgemäß im olefinischen Bereich und weist eine charakteristisch große ¹J(PC)-Kopplung auf ($\delta_{\text{C}} = 201,5$ ppm, ¹J(PC) = 107,7 Hz). In Einklang mit der „side-on“-Koordination von **2** enthält das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum drei Resonanzen, die jeweils als Dublett aus Dubletts erscheinen und Platin-Satelliten aufweisen (Abb. 3). Im Vergleich zur analogen Verbindung mit *t*BuC≡P als η^2 -gebundenem Liganden [23] sind die Phosphorresonanzen von **7** unter dem Einfluß des π -Donor-Substituenten *i*Pr₂N um 80–100 ppm zu höherem Feld verschoben.

Die ³¹P-Resonanz des koordinierten Phosphaalkins **2** reagiert überraschend stark auf Lösungsmiteleinflüsse; so wird in C₆D₆ ein δ_{P} -Wert von –46,6 ppm, in CDCl₃ ein Wert von –61,2 ppm registriert. Die elektronische Wechselwirkung des *i*Pr₂N-Substituenten mit der PC-Mehrfachbindung in **7** kommt auch in dem extrem kleinen Wert von 12,9 Hz für die ¹J(PtP)-Kopplungskonstante zum Ausdruck. Sie liegt um ca. 50 Hz niedriger als die Kopplung des side-on koordinierten *t*BuC≡P im Komplex [(Ph₃P)₂Pt(η^2 -(*t*BuCP))], obwohl sich die übrigen ¹J(PtP)-Wechselwirkungen der PPh₃-Liganden nur geringfügig von denen des *t*BuC≡P-Komplexes und entsprechender Alkin-Analoga [(Ph₃P)₂Pt(η^2 -(RC≡CR))] [25] unterscheiden. Für die bisher kleinste experimentell ermittelte ¹J(PtP)-Kopplung [23] von 62 Hz wird in der Literatur [23, 26] die nach außen weisende Position des einsamen Elektronenpaars am η^2 -koordinierten Phosphaalkin verantwortlich gemacht.

Die Reaktion von **2** mit Dicobaltoctacarbonyl, die bei Raumtemperatur unter Freisetzung von CO rasch zur Bil-

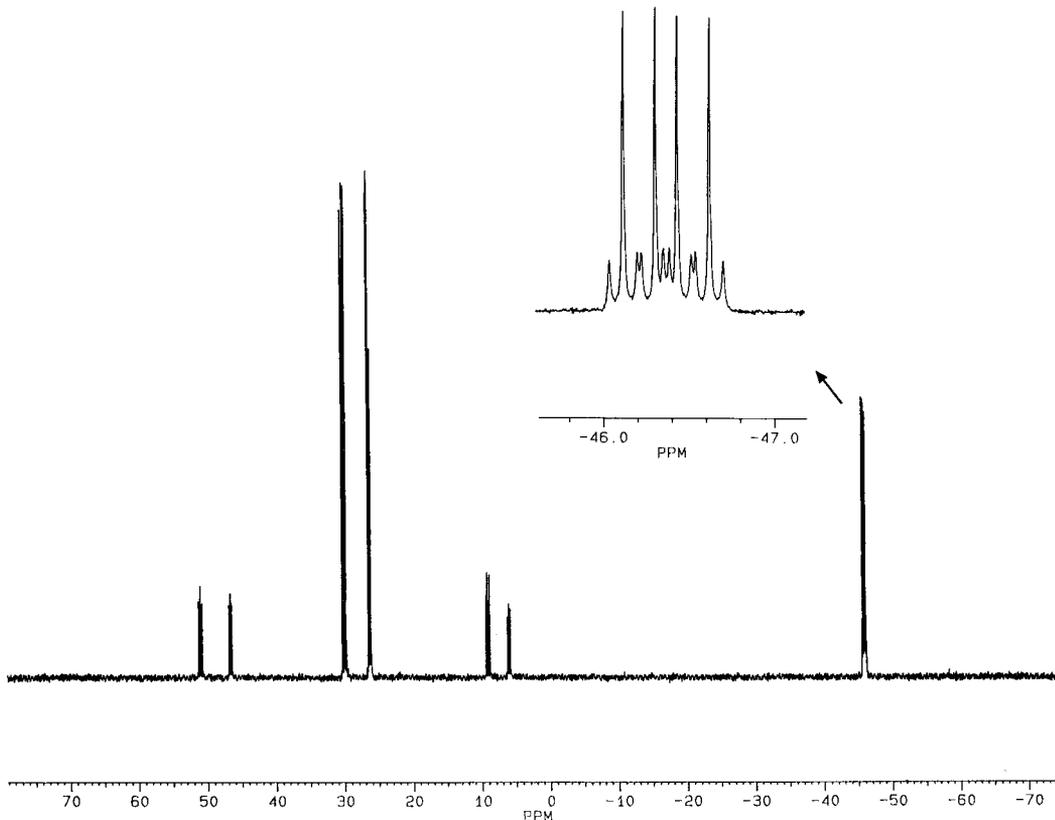
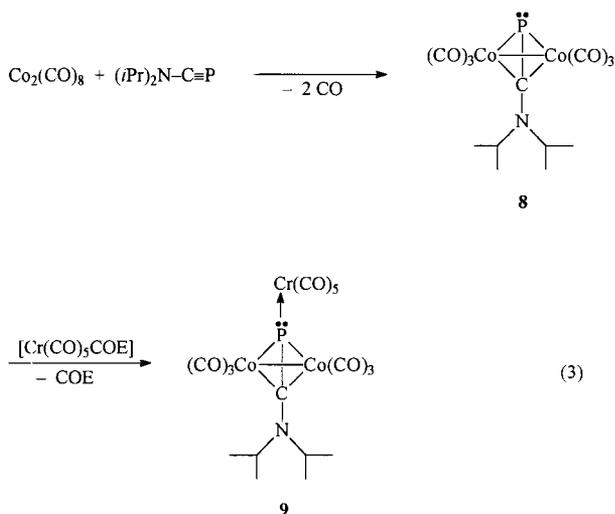


Abb. 3 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **7**

dung des neuen Zweikernkomplexes **8** führt [Gl. (3)], ist den entsprechenden Umsetzungen von Alkinen an die Seite zu stellen.



Die Verbindung **8** fällt als tiefgrünes Pulver an. Das IR-Spektrum im CO-Valenzbereich weist drei starke Banden bei 2078, 2039 und 2011 cm^{-1} auf und ist charakteristisch für die $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Baueinheit mit lokaler C_{3v} -Symmetrie. Die Banden sind im Vergleich zum analogen $i\text{BuC}\equiv\text{P}$ -Derivat um etwa 10 cm^{-1} zu längeren Wellen

verschoben, da das Aminophosphaalkin als elektronenreicherer Ligand für eine höhere Elektronendichte an den Cobalt-Atomen sorgt.

Die Identität von **8** wird auch durch das EI-Massenspektrum (70 eV) bewiesen, in dem der Molekülpeak M^+ und Fragmentionen $[\text{M} - x\text{CO}]^+$ ($x = 1-6$) auftreten, die aus einer sukzessiven Abspaltung der CO-Liganden resultieren.

Das ^{31}P -NMR-Signal von **8** liegt bei $-87,9$ ppm und ist im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen der Komplexe $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\eta^2-(\text{RC}\equiv\text{P})\}]$ mit $\text{R} = \text{Me}, i\text{Bu}, \text{Ph}$ [27, 28] um ca. 20 ppm zu hohem Feld verschoben. Unter dem Einfluß der Diisopropylamino-Gruppe erscheint das ^{13}C -NMR-Signal des Cluster C-Atoms bei tieferem Feld ($\delta_{\text{C}} = 154$ ppm) als in den analogen Alkylphosphaalkin-komplexen und weist eine charakteristisch große $^1J(\text{PC})$ -Kopplung von 134 Hz auf. Das freie Elektronenpaar des Phosphors in **8** läßt sich zur Synthese des Dreikernkomplexes $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu-(i\text{Pr})_2\text{NCP}\}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**9**) nutzen, der in glatter Reaktion aus **8** und $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{COE})]$ ($\text{COE} = \text{Cycloocten}$) entsteht. In **9** fungiert das Phosphaalkin **2** als 6e-Ligand. Zusammensetzung und Struktur von **9** ergeben sich eindeutig aus den spektroskopischen Untersuchungen (MS; IR; ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR): Die Koordination des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmentes über das P-Atom von **8** wird insbesondere durch die typische Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz von 90 ppm

(-87,9 ppm für **8**; 2,1 ppm für **9**) bewiesen. Die geplante Röntgenstrukturanalyse von **9** scheiterte bisher an der unzureichenden Qualität der Kristalle.

Reaktionen von **2** mit Kupfer(I)-halogeniden: Katalytische Bildung des $1\lambda^3, 3\lambda^5$ -Diphosphetens



Zur Koordination von Alkinen und Phosphanen an Kupfer(I)-Verbindungen liegen umfangreiche und detaillierte Untersuchungen vor [29–31]. Hingegen gibt es bisher nur spärliche Informationen über Cu^I-Komplexe mit Phosphaalkenen [32] und noch kein Beispiel für entsprechende Verbindungen mit Phosphaalkin-Liganden. Angeregt durch die z. T. überraschenden Strukturen, die bei der Umsetzung von Ni⁰-Komplexen mit **2** entstehen, haben wir die Reaktionen von CuCl bzw. CuI mit **2** überprüft. Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs wurden in der Regel ³¹P-NMR-Messungen herangezogen.

Die Umsetzung äquimolarer Mengen CuCl und **2** in Acetonitril als Lösungsmittel liefert neben einem komplexen Produktgemisch als Nebenprodukt das bekannte Trimerer (*iPr*₂NCP)₃ [33]. Bei der Wiederholung der Umset-

zung unter analogen Bedingungen, allerdings in Anwesenheit von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit, beobachtet man im ³¹P-NMR-Spektrum zwei zusammengehörende Signale mit gleicher, beträchtlicher Intensität bei $\delta_p = 22,4$ bzw. 93,5 ppm (²J(PP) = 3,5 Hz). Die zugehörige Verbindung **10** fällt bei Abkühlung der Reaktionslösung auf -28 °C in Form schwach gelber Kristalle aus (NMR-Kontrolle) und läßt sich als einziges Produkt der Umsetzung in einer Reinausbeute von etwa 20% isolieren. Das Massenspektrum von **10** enthält den Molekülpeak M⁺ (m/z = 318) sowie die Fragmentionen [(*iPr*₂NCP)₂]⁺ und [*iPr*₂NCP]⁺ und weist in Übereinstimmung mit den ³¹P-NMR-Parametern auf das $1\lambda^3, 3\lambda^5$ -Diphospheten-Derivat (*iPr*₂N)CPC(NiPr₂)PO₂ (**10**) hin. Die Molekülstruktur von **10** wurde durch eine Röntgenbeugungsuntersuchung an Einkristallen bestätigt (Abb. 4).

10 kristallisiert in der Raumgruppe Cmc₂ (a = 15,965(5); b = 16,127(4); c = 14,660(4) Å; Z = 8; R1 = 0,0408; wR2 = 0,0715). Die in der asymmetrischen Einheit befindlichen Wassermoleküle fungieren als Brücken zwischen den PO-Gruppen zweier Moleküle **10** (Abb. 5).

10 enthält ein $1\lambda^3, 3\lambda^5$ -Diphospheten-Gerüst, dessen Ringatome zusammen mit den an Kohlenstoff gebundenen NC₂-Gruppen eine Ebene bilden (mittlere Abweichung: 0,0 bzw. 0,029 Å). Die Ebene des PO₂-Fragments steht senkrecht zur Ringebene (90,0°). Die Winkel O(1)–P(2)–O(1a) bzw. O(2)–P(4)–O(3) betragen

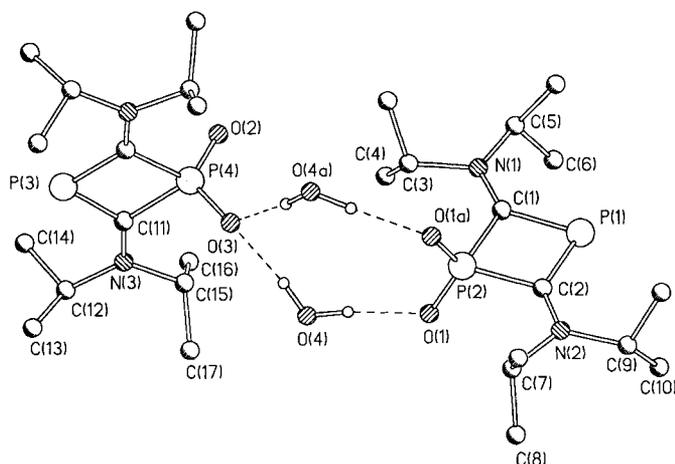


Abb. 4 Molekülstruktur des $1\lambda^3, 3\lambda^5$ -Diphosphetens **10** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P(1)–C(1) 1,798(9), P(1)–C(2) 1,792(7), P(2)–C(1) 1,815(9), P(2)–C(2) 1,832(8), P(2)–O(1) 1,483(3), N(1)–C(1) 1,311(9), N(2)–C(2) 1,299(9), P(3)–C(11) 1,779(6), P(4)–C(11) 1,849(6), P(4)–O(2) 1,489(5), P(4)–O(3) 1,484(5), N(3)–C(11) 1,301(5); C(1)–P(1)–C(2) 82,9(4), C(1)–P(2)–C(2) 81,3(4), P(1)–C(1)–P(2) 98,1(4), P(1)–C(1)–N(1) 132,8(6), P(2)–C(1)–N(1) 129,1(6), P(1)–C(2)–N(2) 135,1(6), P(2)–C(2)–N(2) 127,2(6), P(1)–C(2)–P(2) 97,7(4), C(1)–N(1)–C(5) 124,4(7), C(1)–N(1)–C(3) 118,3(6), C(3)–N(1)–C(5) 117,3(7), C(2)–N(2)–C(7) 118,9(6), C(2)–N(2)–C(9) 123,8(6), C(7)–N(2)–C(9) 117,3(6), P(3)–C(11)–P(4) 98,0(2), P(3)–C(11)–N(3) 133,1(5), P(4)–C(11)–N(3) 129,0(5), C(11)–N(3)–C(12) 123,2(5), C(11)–N(3)–C(15) 120,2(5), C(12)–N(3)–C(15) 116,6(3); O(4a) und O(1a) durch Transformation: \bar{x}, y, z

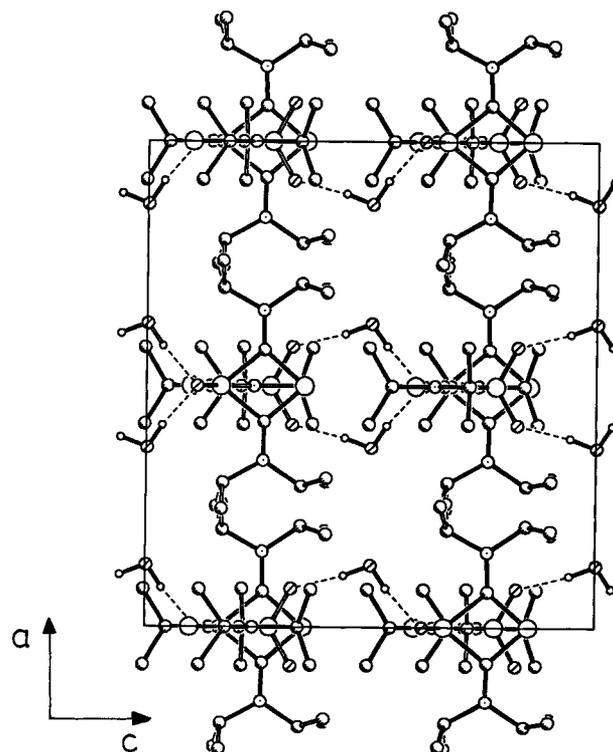
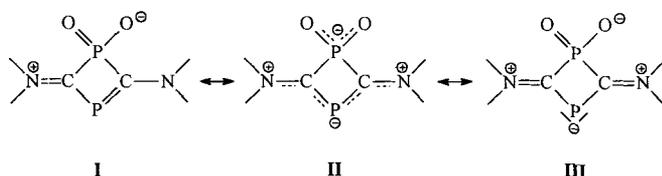


Abb. 5 Projektion der Elementarzelle von **10** auf die a, c-Ebene

120,4(3) bzw. 119,7(3)°, die PO-Abstände 1,480(5) bis 1,484(5) Å. Die Bindungsabstände $\lambda^3\sigma^2$ -PC mit Mittelwerten von 1,780 und 1,795 Å bzw. $\lambda^5\sigma^4$ -PC mit Mittelwerten von 1,824 und 1,849 Å stimmen jeweils innerhalb der Standardabweichungen überein. Die endocyclischen Winkel an den Phosphor- bzw. Kohlenstoffatomen unterscheiden sich mit durchschnittlich 82 bzw. 98° deutlich. Die π -Donor-Wechselwirkung der *i*Pr₂N-Gruppen mit dem Heterocyclus wird durch die planare Umgebung der N-Atome (Winkelsumme: 360°) und den Doppelbindungscharakter der N—C(Ring)-Bindungen (Mittelwert der N—C-Abstände: 1,303 Å) bestätigt. **10** weist damit ein in den Vierring integriertes, konjugiertes Phosphaallylssystem auf [19a, 34]; die Bindungsverhältnisse lassen sich in guter Näherung durch die Grenzstrukturen **I**–**III** beschreiben. Dabei steht **I** für vier, **III** für zwei äquivalente Formeln.



Verbindung **10** ist isoelektronisch zu den von *Becker* et al.

[35] synthetisierten Verbindungen LiO(CPCPE₂)OLi (E' = S (**11a**), Se (**11b**)) (Abb. 6), so daß für die Gerüste auffallend große strukturelle Übereinstimmungen resultieren. Analoges gilt für das Diamino-2-phosphaallylkation [MePC(N*i*Pr₂)PC(N*i*Pr₂)]⁺ (**12**) [19a] und für die

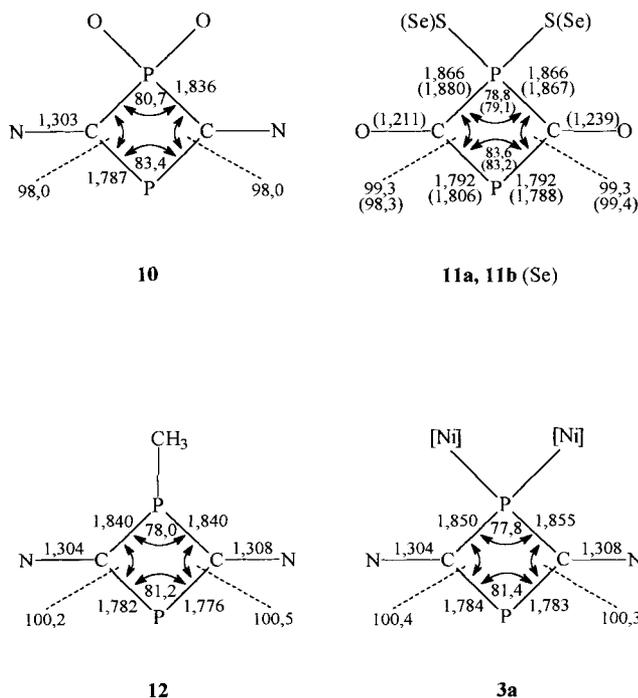


Abb. 6 Gegenüberstellung der für die Molekülgerüste der Verbindungen **3a** sowie **10**–**12** ermittelten Bindungslängen [Å] und -winkel [°]; Angaben für **10** sind Mittelwerte

isolobal verwandten [36] zweikernigen Ni⁰-Komplexe **3**. In Abb. 6 sind als Beleg die wichtigsten Strukturparameter der Verbindungen **3a**, **10**, **11** und **12** zusammengefaßt. Signifikante Unterschiede in den Strukturdaten von **10** und **11a,b** ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen Substituenten am $\lambda^5\sigma^4$ -P-Atom; die entsprechenden PC-Bindungen sind in **10** um 0,03–0,04 Å kürzer, der CPC-Winkel um etwa 2° größer als in **11a** bzw. **11b**.

Das $1\lambda^3$, $3\lambda^5$ -Diphospheten **10** entsteht auch bei der analogen Umsetzung von **2** mit CuI. Allerdings bildet sich in diesem Fall im Unterschied zu CuCl als Hauptprodukt eine Verbindung, die im ³¹P-NMR-Spektrum zwei breite Signale (Halbwertsbreite: ca. 200 Hz) im Intensitätsverhältnis 1:1 bei $\delta_p = 59,8$ und 109,7 ppm aufweist. Die Isolierung dieser Substanz gelang bisher leider nicht. Möglicherweise handelt es sich um einen 1,3-Diphosphacyclobutadien-Komplex von Cu^{II}.

Durch zusätzliche Experimente konnten wir inzwischen nachweisen, daß **10** nicht durch Hydrolyse des Trimeren (*i*Pr₂NCP)₃ entsteht und für seine Bildung nur katalytische Mengen der Kupfer(I)-Halogenide erforderlich sind. Bringt man das Aminophosphaalkin **2** in Acetonitril ohne Zusatz von Cu^I-Halogenid mit Luft in Kontakt, so wird ausschließlich Zersetzung und nicht die Bildung von **10** beobachtet. Die katalytische Wirkung des Cu^I bzw. Cu^{II} auf die Dimerisierung von **2** und Oxidation zum $1\lambda^3$, $3\lambda^5$ -Diphospheten **10** soll in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Präparativer Teil

Alle Umsetzungen mit Ausnahme der Darstellung des Diphosphetens **10** werden in geschlossenen Reaktionsgefäßen mit Hilfe einer Standard-Vakuumpumpe oder unter Argon durchgeführt. Die benötigten Lösungsmittel werden absolutiert und entgast. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analysator 240. – IR: Perkin-Elmer 683. – NMR: Bruker AC 200 (200,13 MHz, ¹H, Standard TMS; 81,02 MHz, ³¹P, Standard 85% H₃PO₄; 50,32 MHz, ¹³C, Standard TMS). – MS: Varian MAT CH5. (Diisopropylamino)phosphaethin **2** wird nach einem früher beschriebenen Verfahren [13c], die Komplexe [Ni(COD)₂] [37], [(Ph₃P)₂Pt(C₂H₄)] [38] und [Cr(CO)₃(COE)] [39] werden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die labile Verbindung [Ni(CO)₃(ABCO)] ist in Anlehnung an die Synthese von [Ni(CO)₃PR₃] [40] durch Umsetzung von [Ni(CO)₄] mit 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (ABCO) zugänglich.

Synthese des 16e-Ni(0)-Komplexes **5**

a) *Umsetzung von 2 mit [Ni(COD)₂]*: In einem 100 ml Schlenk Kolben werden unter Argon 140 mg (1,0 mmol) *i*Pr₂N—C≡P (**2**) in 10 ml Pentan vorgelegt und unter Rühren 10 ml einer Pentanlösung von 67 mg (0,25 mmol) [Ni(COD)₂], die zur Stabilisierung zwei Tropfen Cyclooctadien enthält, zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich innerhalb von 15 min dunkelbraun. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 20 ml Pentan auf und trennt abgedehntes Nickel mit Hilfe einer Schutzgasfritte ab. Das rotbraune Filtrat wird auf 5 ml eingengt und bei –20 °C aufbewahrt. Nach drei Tagen lassen sich die dunkelroten Kristalle

des Komplexes **5** gewinnen. Ausb.: 40,3 mg (33% d. Th., bezogen auf [Ni(COD)₂]).

b) *Umsetzung von 2 mit [Ni(CO)₃(ABCO)]*: Zu einer Lösung von 0,5 mmol [Ni(CO)₃(ABCO)] in 5 ml Dichlormethan werden unter Argon 10 ml einer Pentanlösung von 169 mg (1,1 mmol) *i*Pr₂N—C≡P (**2**) getropft. Bereits nach Zugabe der ersten Tropfen färbt sich die Reaktionsmischung dunkelbraun. Anschließend rührt man noch 30 min, wobei die Farbe nach rotbraun umschlägt. Die flüchtigen Komponenten (Lösungsmittel, CO) werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml Pentan aufgenommen. Unlösliche Bestandteile wie Nickel und andere Nebenprodukte werden mit Hilfe einer Schutzgasfritte abgetrennt. Das auf 5 ml eingeeengte Filtrat wird bei -20 °C gelagert. Nach 24 Stunden ist der Komplex **5** in Form dunkelroter Kristalle isolierbar. Ausb.: 92,7 mg (38% d. Th., bezogen auf [Ni(CO)₃(ABCO)]).

5: - ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1,04 [d, ³J(HH) = 6,8 Hz, 12H, CH₃], 1,07 [d, br., ³J(HH) = 5,9 Hz, 12H, CH₃], 1,42 [d, ³J(HH) = 6,8 Hz, 6H, CH₃], 1,63 [d, ³J(HH) = 6,5 Hz, 6H, CH₃], 3,21 [br., 4H, CH], 3,76 [sept, 1H, CH], 6,89 [sept, ³J(HH) = 6,8 Hz, 1H, CH]. ³¹P{¹H} NMR (81,02 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -20,9 [dd, ²J(PP) = 27,7; 6,5 Hz, η²-P≡C-], -0,1 [d, ²J(PP) = 6,5 Hz, η⁴-(*i*PrNCP)₂, *P cis* zu η²-P≡C], 7,2 [d, ²J(PP) = 27,7 Hz, η⁴-(*i*Pr₂NCP)₂, *P trans* zu η²-P≡C]. ¹³C-NMR (52,32 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 18,8 [d, ⁴J(PC) = 5,2 Hz, CH₃], 20,1 (br., CH₃), 20,9 (s, CH₃), 21,2 (br., CH₃), 46,2 (s, CH), 50,5 (br., CH), 51,4 (br., CH), 66,4 [d, ³J(PC) = 9,0 Hz, CH], 139,5 (pseudotriplett, ¹J(PC) = 49,1 Hz, PCP), 204,5 [dd, ¹J(PC) = 109,0, ³J(PC) = 5,6 Hz, η²-P≡C-]. IR (KBr, Auswahl): ν = 2968, 1469, 1385, 1308, 1144, 1130, 1117 cm⁻¹.

C₂₁H₄₂N₃NiP₃ (488,26); Ber. C 51,66; H 8,67; N 8,61%
Gef. C 51,43; H 8,55; N 8,69%

Röntgenstrukturanalyse von 5: Einkristalle aus Pentan. — Kristalldaten [41], Details zur Datensammlung und Strukturlösung von **5** finden sich in Tab. 1, Atomparameter in Tab. 2.

Darstellung des Platin(0)-Komplexes **7**

In einer Mehrarm-Ampulle mit Zerschlagventilen (oder Schlenk-Kolben) werden 747 mg (1,0 mmol) [(Ph₃P)₂Pt(C₂H₄)] in 5 ml Toluol vorgelegt und 150 mg (1,05 mmol) **2** bei -196 °C einkondensiert. Die Mischung wird beim Erwärmen von -78 auf 20 °C ständig gerührt. Unmittelbar nach Erreichen der Raumtemperatur werden freigesetztes Ethen, Lösungsmittel und überschüssiges Phosphaalkin **2** im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird unter erheblichen Verlusten mit Toluol ausgewaschen und **7** in Form hellgelber Mikrokristalle isoliert. Der Komplex **7** löst sich gut in Chloroform oder Dichlormethan, hingegen nur mäßig in Benzol oder Toluol. Ausb.: 655 mg (76% d. Th., bezogen auf [(Ph₃P)₂Pt(C₂H₄)]).

7: - ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0,42 [d, ³J(HH) = 6,6 Hz, 6H, CH₃], 1,63 [d, ³J(HH) = 6,5 Hz, 6H, CH₃], 3,55 [sept, br., 1H, CH], 4,05 [sept, br., 1H, CH], 6,7 - 7,9 (m, 30H, C₆H₅). - ³¹P{¹H} NMR (81,02 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -46,4 [dd, ²J(PP_{trans}) = 15,3, ²J(PP_{cis}) = 25,6, ¹J(PtP) = 12,9 Hz, P≡C], 27,5 [dd, ²J[PP(CN)] = 15,3, ²J[PP(Ph)] = 18,0, ¹J(PtP) = 3290 Hz, *trans*-PPh], 29,8 [dd, ²J[PP(CN)] = 25,6, ²J[PP(Ph)] = 18,0, ¹J(PtP) = 3402 Hz, *cis*-PPh]. - ¹³C-NMR (52,32 MHz, C₆D₆, Auswahl): δ = 18,5 [d, ⁴J(PC) = 7,2 Hz, CH₃], 19,7 (s, CH₃), 48,4 [d,

Tabelle 1 Kristalldaten, Details zur Datensammlung und Strukturlösung von **5** und **10**

Verbindung	5	10
Formel	C ₂₁ H ₄₂ N ₃ P ₃ Ni	C ₁₄ H ₃₀ N ₂ O ₂ P ₂ · H ₂ O
Molekulargewicht	488,26	338,36
Raumgruppe	P2 ₁ /n	Cmc2 ₁
a	8,269(3) Å	15,965(5) Å
b	19,190(7) Å	16,127(4) Å
c	17,022(7) Å	14,660(4) Å
α		
β	103,25(3)°	
γ		
V	2629(2) Å ³	3775(2) Å ³
Z	4	8
d (berechnet)	1,23 Mg/m ³	1,191 Mg/m ³
Meßtemperatur	150 K	173 K
Kristalldimension	0,18 × 0,2 × 0,22 mm	0,15 × 0,2 × 0,17 mm
Meßgeschwindigkeit	3 - 29° min ⁻¹ (intensitätsabhängig)	5 - 25° min ⁻¹ (intensitätsabhängig)
Meßmethode	2θ-θ-scan	2θ-θ-scan
Meßbereich	4° < 2θ < 54°	4° < 2θ < 54°
Zahl der unabhängigen gemessenen Reflexe	5691	1621
Strukturlösung	Patterson (SHELXTL-Plus) [42a]	Direkte Methoden (SHELXL-93) [42b]
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix)	Kleinste Quadrate (volle Matrix)
R (alle Daten)	R1 = 0,0307	R1 = 0,0650, wR2 = 0,0773
R [I > 2σ(I)]	R2 = 0,0299	R1 = 0,0408, wR2 = 0,0715

Tabelle 2 Koordinaten der Atome und äquivalente Temperaturfaktoren von **5**

Atom	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	0,07552(3)	0,06263(1)	0,23858(2)	0,0175(1)
P(1)	0,01491(6)	0,17478(3)	0,19198(3)	0,0192(2)
P(2)	0,31466(6)	0,12361(3)	0,28650(3)	0,0177(2)
P(3)	-0,10673(7)	-0,01997(3)	0,20123(4)	0,0260(2)
N(1)	0,2662(2)	0,11987(9)	0,1159(1)	0,0204(6)
N(2)	0,0759(2)	0,17723(9)	0,3661(1)	0,0220(6)
N(3)	0,1867(2)	-0,07992(9)	0,3031(1)	0,0255(6)
C(1)	0,2087(2)	0,1355(1)	0,1812(1)	0,018(1)
C(2)	0,1201(2)	0,1619(1)	0,2971(1)	0,018(1)
C(3)	0,0801(3)	-0,0334(1)	0,2621(1)	0,021(1)
C(4)	0,4219(3)	0,0788(1)	0,1254(1)	0,023(1)
C(5)	0,3844(3)	0,0041(1)	0,0963(2)	0,032(1)
C(6)	0,5468(3)	0,1141(1)	0,0857(2)	0,031(1)
C(7)	0,1692(3)	0,1334(1)	0,0325(1)	0,023(1)
C(8)	0,1647(3)	0,2114(1)	0,0152(2)	0,028(1)
C(9)	-0,0035(3)	0,1015(1)	0,0154(1)	0,028(1)
C(10)	-0,0854(3)	0,2095(1)	0,3685(1)	0,028(1)
C(11)	-0,0896(4)	0,2856(1)	0,3437(2)	0,038(1)
C(12)	-0,2327(3)	0,1684(2)	0,3231(2)	0,041(1)
C(13)	0,1792(3)	0,1509(1)	0,4432(1)	0,028(1)
C(14)	0,2259(4)	0,2089(2)	0,5058(2)	0,037(1)
C(15)	0,0984(4)	0,0887(2)	0,4735(2)	0,040(1)
C(16)	0,1512(3)	-0,1556(1)	0,2920(1)	0,029(1)
C(17)	0,0053(4)	-0,1766(2)	0,3259(2)	0,044(1)
C(18)	0,1283(4)	-0,1767(1)	0,2040(2)	0,037(1)
C(19)	0,3485(3)	-0,0588(1)	0,3551(2)	0,032(1)
C(20)	0,3668(4)	-0,0839(1)	0,4410(2)	0,036(1)
C(21)	0,4922(4)	-0,0815(2)	0,3194(2)	0,053(2)

$^3J(\text{PC}) = 8,4$, $^4J(\text{PtC}) = 53,0$ Hz, CH], 62,0 [dd, $^3J(\text{PC}) = 9,4$, $^5J(\text{PC}) = 3,0$, $^4J(\text{PtC}) = 40,6$ Hz, CH], 201,5 [ddd, $^1J(\text{PC}) = 107,7$, $^3J(\text{PC}) = 68,0$ und 11,0 Hz, P≡C]. – IR (KBr, Auswahl): $\nu = 3020, 1436, 1216, 1096, 759, 721$ cm $^{-1}$.

C₄₃H₄₄NP₃Pt (862,83); Ber. C 59,86; H 5,15; N 1,62%
Gef. C 59,12; H 5,05; N 1,68%

Darstellung der Cobalt(0)-Komplexe **8** und **9**

In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 222 mg (0,65 mmol) Dicobaltoctacarbonyl in 10 ml THF vorgelegt und 100 mg (0,7 mmol) **2** einkondensiert. Nach dem Auftauen der Reaktionsmischung wird die Lösung ca. 30 min gerührt. Dabei schlägt die Farbe der Mischung nach dunkelgrün um. Anschließend werden freigesetztes CO, Lösungsmittel und überschüssiges Phosphaalkin **2** im Vakuum entfernt. NMR-Untersuchungen des Rohproduktes zeigen die nahezu quantitative Bildung des Komplexes **8** an, so daß eine entsprechende Reaktionsmischung direkt zur Synthese des Komplexes **9** verwendet werden kann. Die Reinisolierung von **8** gelingt durch Sublimation bei 25 °C (Kühlfinger-Temperatur: -78 °C).

8: – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 1,14$ [d, $^3J(\text{HH}) = 6,0$ Hz, 12 H, CH₃], 3,55 (sept, br., 2 H, CH). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (81,02 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = -87,9$ (s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (52,32 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 19,6$ (s, CH₃), 47,5 (s, CH), 60,2 (s, CH), 154 [d, $^1J(\text{PC}) = 134,0$ Hz, PC], 201,5 (CO). – IR [KBr, $\nu(\text{CO})$]: 2078 (s), 2039 (s), 2011 (vs) cm $^{-1}$.

– MS (70 eV), $m/z(\%)$: 429 (2) [M⁺], 401 (13) [M⁺–CO], 373 (6) [M⁺–2CO], 345 (5) [M⁺–3CO] und weitere Fragmente.

Der Komplex **9** entsteht durch Umsetzung von **8** mit [Cr(CO)₅(COE)] im Molverhältnis 1:1 (Lösungsmittel: Toluol) und fällt in Form schwerlöslicher schwarzgrüner Mikrokrystalle an.

9: – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD₃CN, 25 °C): $\delta = 1,17$ (br., 12 H, CH₃), 3,3 (br., 2 H, CH). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81,02 MHz, CD₃CN, 25 °C): $\delta = 2,1$ (s). – MS (70 eV), $m/z(\%)$: 593 (1) [M⁺–CO], 509 (1) [M⁺–4CO], 481 (2) [M⁺–5CO], 453 (3) [M⁺–6CO], 425 (3) [M⁺–7CO], 401 (8) [M⁺–Cr(CO)₅–CO], 373 (2) [M⁺–Cr(CO)₅–2CO] und weitere Fragmente.

Darstellung des 1 λ^3 , 3 λ^5 -Diphosphetens **10**

In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 59 mg (0,60 mmol) Cu(I)chlorid (Fluka) in 20 ml Acetonitril vorgelegt und 90 mg (0,63 mmol) Phosphaalkin **2** einpipettiert. Anschließend wird die Reaktionsmischung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Mit Hilfe einer Schutzgasfritte werden unlösliche Bestandteile abgetrennt. Das Filtrat wird bis auf 1 ml eingengt und bei -30 °C aufbewahrt. Nach 2 Tagen läßt sich das Diphospheten **10** in Form von schwachgelben Kristallen isolieren. Ausb.: 38,2 mg (19% d. Th. bezogen auf **2**).

Tabelle 3 Koordinaten der Atome und äquivalente Temperaturfaktoren von **10**

Atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	0	0,7049(1)	0,0998(2)	0,027(1)
P(2)	0	0,6557(1)	0,2780(1)	0,022(1)
P(3)	0	0,8292(2)	-0,1468(2)	0,038(1)
P(4)	0	0,8301(1)	-0,3336(1)	0,024(1)
O(1)	-0,0806(2)	0,6419(2)	0,3259(2)	0,028(1)
O(2)	0	0,9105(3)	-0,3821(4)	0,037(2)
O(3)	0	0,7517(3)	-0,3866(4)	0,027(1)
O(4)	-0,1289(2)	0,6899(2)	0,5022(3)	0,048(1)
N(1)	0	0,8297(4)	0,2400(4)	0,024(2)
N(2)	0	0,5317(4)	0,1428(4)	0,024(2)
N(3)	-0,1559(2)	0,8242(2)	-0,2387(3)	0,027(1)
C(1)	0	0,7508(5)	0,2116(6)	0,027(2)
C(2)	0	0,6100(4)	0,1635(6)	0,020(2)
C(3)	0	0,8439(5)	0,3414(5)	0,037(2)
C(4)	-0,0786(4)	0,8885(4)	0,3706(4)	0,058(2)
C(5)	0	0,9003(5)	0,1797(6)	0,029(2)
C(6)	-0,0788(4)	0,9037(3)	0,1212(4)	0,046(2)
C(7)	0	0,4677(5)	0,2200(6)	0,035(2)
C(8)	0,0799(4)	0,4176(3)	0,2165(4)	0,039(2)
C(9)	0	0,4996(5)	0,0472(5)	0,026(2)
C(10)	-0,0792(3)	0,5241(3)	-0,0032(4)	0,037(2)
C(11)	-0,0745(3)	0,8269(3)	-0,2370(4)	0,027(1)
C(12)	-0,2089(3)	0,8238(4)	-0,1541(4)	0,031(2)
C(13)	-0,1924(3)	0,7450(3)	-0,0984(4)	0,037(2)
C(14)	-0,1987(4)	0,9024(4)	-0,0998(4)	0,047(2)
C(15)	-0,2016(3)	0,8205(4)	-0,3283(4)	0,033(2)
C(16)	-0,2507(4)	0,8997(4)	-0,3430(5)	0,056(2)
C(17)	-0,2556(4)	0,7448(4)	-0,3313(4)	0,041(2)

10: – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN , 25 °C): $\delta = 1,47$ (br., 24H, CH_3), 4,1 (br., 2H, CH), 4,6 (br., 2H, CH). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81,02 MHz, CD_3CN , 25 °C): $\delta = 22,4$ [d, $^2J(\text{PP}) = 3,5$ Hz, PO], 93,5 [d, $^2J(\text{PP}) = 3,5$ Hz, PC]. MS (70 eV), $m/z(\%)$: 318 (2) [M^+], 286 (2) [$\text{M}^+ - 2\text{O}$], 284 (39) [$\text{M}^+ - 2\text{O} - 2\text{H}$], 143 (4) [$(i\text{Pr}_2\text{NCP})^+$] und weitere Fragmente.

Röntgenstrukturanalyse von **10**: Einkristalle aus Acetonitril. – Kristalldaten [41], Details zur Datensammlung und Struktur­lösung von **10** finden sich in Tab. 1; Atomparameter in Tab. 3.

Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen. Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Becker, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, für die Mitteilung der Strukturdaten der Verbindungen **11a,b**.

Literatur

- [1] XLI. Mitt.: H. Pucknat, J. Grobe, D. Le Van, B. Broschk, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, Chem. Eur. J., im Druck
- [2] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, Z. Naturforsch. **36B** (1981) 16
- [3] M. Regitz, P. Binger, in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, 58; J. F. Nixon, Chem. Rev. **88** (1988) 1327
- [4] M. Regitz in Organic Synthesis via Organometallics (Hrsg.: D. Enders, H. J. Gais, W. Keim), Vieweg, Braunschweig, **1993**, 93; M. J. Maah, J. F. Nixon, in The Chemistry of Organophosphorus Compounds, Vol. 1 (Hrsg.: F. R. Hartley), Patai's Series, John Wiley & Sons, **1990**, 255; R. Streubel, Angew. Chem. **107** (1995) 478; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **34** (1995) 436
- [5] D. Böhm, F. Knoch, S. Kummer, U. Schmidt, U. Zenneck, Angew. Chem. **107** (1995) 251; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **34** (1995) 198
- [6] P. Binger, G. Glaser, B. Gabor, R. Mynott, Angew. Chem. **107** (1995) 114; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **34** (1995) 81
- [7] V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, M. Hoffmann, P. von R. Schleyer, Angew. Chem. **106** (1994) 2284; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **33** (1994) 2221
- [8] M. Regitz, P. Binger, Angew. Chem. **100** (1988) 1541; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **27** (1988) 1484
- [9] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, J. Mol. Spectrosc. **82** (1980) 185; H. E. Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, S. Brownstein, J. R. Morton, K. F. Preston, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 653
- [10] J. C. Guillemin, T. Janati, P. Guenot, P. Savignac, J. M. Denis, Angew. Chem. **103** (1991) 191; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **30** (1991) 196
- [11] a) G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, Z. anorg. allg. Chem. **612** (1992) 72; b) G. Becker, G. Heckmann, K. Hübler, W. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995) 34
- [12] G. Becker, K. Hübler, Z. anorg. allg. Chem. **620** (1994) 405
- [13] a) R. Appel, M. Poppe, Angew. Chem. **101** (1989) 70; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **28** (1989) 53; L. N. Markovskii, G. N. Koidan, A. P. Marchenko, V. D. Romanenko, M. I. Povoloiskii, A. M. Pinchuk, Zh. Obshch. Khim. **59** (1989) 2133, c) J. Grobe, D. Le Van, B. Lüth, M. Hegemann, Chem. Ber. **123** (1990) 2317
- [14] U. Fleischer, H. Grützmacher, U. Krüger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1991**, 302
- [15] R. Appel, A. Westerhaus, Tetrahedron Lett. **66** (1981) 2159; B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker, G. Uhl, Chem. Ber. **115** (1982) 3747
- [16] J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, Angew. Chem. **104** (1992) 94; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **31** (1992) 95
- [17] J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, Chem. Ber. **126** (1993) 63
- [18] G. Becker, M. Böhringer, R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, Chem. Ber. **127** (1994) 1041
- [19] a) J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, Heteroat. Chem. **5** (1994) 337; b) J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, Chem. Ber. **125** (1992) 411; J. Grobe, A. Armbrecht, Th. Großpietsch, M. Hegemann, D. Le Van, Phosphorus Sulfur Silicon **77** (1993) 245; J. Grobe, D. Le Van, B. Broschk, L. S. Kobrina, Tetrahedron Lett. **34** (1993) 4619
- [20] T. Wettling, G. Wolmershäuser, P. Binger, M. Regitz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1990**, 1541
- [21] 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, J. Am. Chem. Soc. **106** (1984) 7015; siehe auch: O. J. Scherer, R. Walter, W. S. Sheldrick, Angew. Chem. **97** (1985) 525; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **24** (1985) 525; H. Schäfer, D. Binder, Z. anorg. allg. Chem. **557** (1988) 45
- [22] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, Angew. Chem. **93** (1981) 771; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **20** (1981) 731
- [23] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 1141
- [24] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, C. Krüger, Y. H. Tsay, E. Raabe, M. Regitz, Chem. Ber. **121** (1988) 637
- [25] Y. Koie, S. Shinoda, Y. Saito, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 1082; Vgl. hierzu: H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Taylor, A. A. Frew, K. W. Muir, Polyhedron **1** (1982) 89
- [26] J. F. Nixon, A. Pidcock, Annu. Rev. NMR Spectrosc. **2** (1969) 2
- [27] D. Seyferth, J. S. Merola, R. S. Henderson, Organometallics **1** (1982) 859
- [28] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, J. Organomet. Chem. **238** (1982) C82
- [29] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th. Edn., Cu, Organocopper Compounds, Part 3. and 4., Springer-Verlag, Berlin, **1986** and **1987**; B. J. Hathaway, in Comprehensive Coordination Chemistry (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, Bd. 5, **1987**, 533
- [30] F. Olbrich, U. Behrens, E. Weiss, J. Organomet. Chem. **472** (1994) 365, z. Lit.
- [31] S. Atta, G. A. Bowmaker, N. W. Alcock, F. S. Frye, W. H. Bearden, J. H. Nelson, Inorg. Chem. **30** (1991) 4743

- [32] *A. Jonaiti, M. Geoffroy, G. Bernadinelli*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1995**, 1685; *M. Shiotsuka, Y. Matsuda*, Chem. Lett. **1994**, 351
- [33] *J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Lüth*, in Vorbereitung; *B. Lüth*, Dissertation Uni Münster 1991; *M. Hegemann*, Dissertation. Univ. Münster 1992
- [34] *A. Schmidpeter*, in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, 149; *R. O. Day, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. R. Holmes, A. Schmidpeter*, Angew. Chem. **97** (1985) 775; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **24** (1985) 764
- [35] *G. Becker, K. Hübler, H. Richard, W. Schwarz* (Univ. Stuttgart), in Vorbereitung
- [36] *R. Hoffmann*, Angew. Chem. **94** (1982) 725; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21** (1982) 711; *C. Elschenbroich, A. Salzer*, Organometallchemie, 3. Aufl., B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1990**, 462
- [37] *R. A. Schunn*, Inorg. Synth. **15** (1974) 5
- [38] *U. Nagel*, Chem. Ber. **114** (1981) 1998
- [39] *F.-W. Grevels, V. Sibbe*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 681
- [40] *C. A. Tolman*, J. Am. Chem. Soc. **92** (1970) 2956
- [41] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59120, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden
- [42] a) *G. M. Sheldrick*, Programmsystem SHELXTL-Plus, Rel. 4.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison/Wisconsin 1989; b) *G. M. Sheldrick*, Programm SHELXL-93, Göttingen 1993

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. J. Grobe, Dr. D. Le Van, Dipl.-Chem. F. Immel,
Dr. M. Hegemann, Prof. Dr. B. Krebs, M. Läge
Anorganisch-Chemisches Institut
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
Wilhelm-Klemm-Str. 8
D-48149 Münster