

Redoxaktive Liganden

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201908744

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201908744

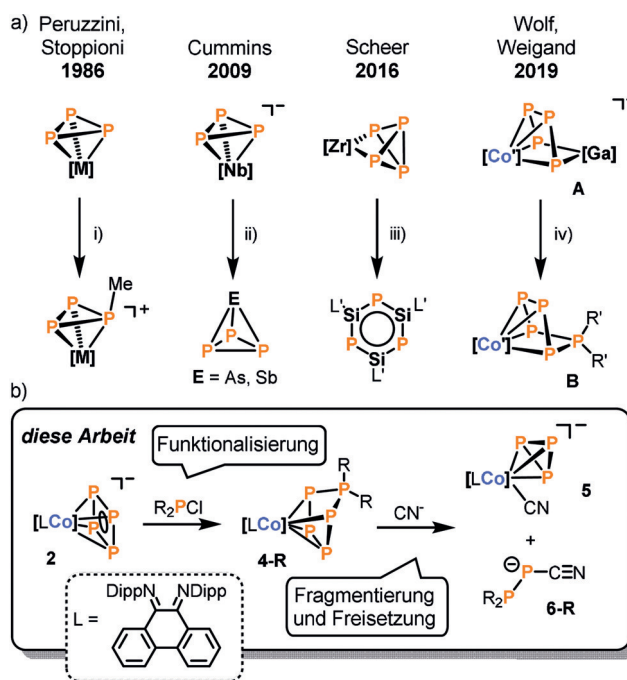
[3+2]-Fragmentierung von Pentaphosphidoliganden durch Cyanid**

Christian M. Hoidn, Thomas M. Maier, Karolina Trabitsch, Jan J. Weigand und Robert Wolf*

Abstract: Die Aktivierung von weißem Phosphor (P_4) durch Übergangsmetallkomplexe wird seit Jahrzehnten erforscht, allerdings wurde die Funktionalisierung und Freisetzung der hierbei gebildeten Phosphorliganden vergleichsweise selten realisiert. In dieser Arbeit berichten wir über die Bildung von ungewöhnlichen Diphosphan-1-idanionen durch die Reaktion von einem P_5 -Liganden mit Cyanidanionen. Neue Cobaltkomplexe mit Organopentaphosphidoliganden wurden in zwei Stufen durch die Umsetzung eines α -Diiminocobaltkomplexes mit weißem Phosphor und anschließend mit Diorganochlorphosphanen erhalten. Reaktionen der Diorganopentaphosphidokomplexe mit Tetraalkylammoniumcyanid bzw. Kaliumcyanid führen zu einem anionischen Cyclotriphosphidokomplex **5** und 1-Cyano-diphosphan-1-idanionen $[R_2PPCN]^-$ (**6-R**). Die Molekülstruktur eines verwandten Reaktionsproduktes **7** gibt einen Hinweis auf den möglichen Reaktionsmechanismus. Hierbei verursacht die Koordination des Cyanidanions an Cobalt eine Umlagerung des Pentaphosphidoliganden. Anschließend setzt der nukleophile Angriff eines zweiten Cyanidanions an einem Phosphoratom das $[R_2PPCN]^-$ -Anion (**6-R**) frei.

In den letzten Jahrzehnten ist eine Vielzahl von Polyphosphidokomplexen von frühen und späten Übergangsmetallen durch die Aktivierung von weißem Phosphor synthetisiert worden.^[1] Die Funktionalisierung der Polyphosphorliganden in solchen Verbindungen mit Elektrophilen und/oder Nucleophilen stellt potentiell eine sehr elegante und atomökonomische Route zu außergewöhnlichen Phosphorverbindungen dar. Allerdings ist die übergangsmetallvermittelte P_4 -Funktionalisierung und hierbei insbesondere die Freisetzung nützlicher Phosphorbausteine vom Metall aufgrund der ver-

gleichsweise geringen Reaktivität der meisten bekannten molekularen Übergangsmetallpolyphosphide generell schwer zu realisieren.^[2] Seltene Beispiele für erfolgreiche Funktionalisierungen mit Elektrophilen sind in Schema 1 a abgebildet. Peruzzini und Stoppioni berichteten über die Methylierung eines *cyclo*- P_3 -Liganden in der Koordinationssphäre von Metallkationen der 9. Gruppe.^[3] Cummins entwickelte eine eindrucksvolle Synthese von EP_3 -Molekülen ($E = As, Sb$) durch Umsetzung von $[Nb(ODipp)_3(\eta^3-P_3)]^-$ (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) mit ECl_3 .^[4] Weiterhin gelang Scheer vor kurzem die Darstellung eines Phosphor-Silicium-Analogons von Benzol aus einem Tetraphosphidozirconiumkomplex.^[5] Eine aktuelle Arbeit unserer Arbeitsgruppen beschrieb die erfolgreiche Nutzung der heterodinuklearen Cobalt-Gallium-Spezies **A** zum Aufbau von alkylsubstituierten Pentaphosphidokomplexen **B**.^[6] Allerdings ist die Synthese von **A** recht aufwendig, weshalb das Reaktionsverhalten von Verbindungen des Typs **B** bisher nicht untersucht werden konnte.



Scheme 1. a) Etablierte Funktionalisierungen von Polyphosphorliganden (i) $+ CF_3SO_3Me$ oder $+ [Me_3O]BF_4 / -Me_2O$; $[M] = [M(\text{triphos})]$ ($M = Co, Rh, Ir, \text{triphos} = CH_3C(CH_2PPh_2)_3$); (ii) $+ AsCl_3$ oder $+ SbCl_3 / -NaCl$, $-[Nb]Cl_2(thf)$; $[Nb] = [Nb(ODipp)_3]$ (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃); (iii) $+ [(L')SiCl] / -[Zr]Cl_2$, $L' = PhC(NtBu)_2$; $[Zr] = [(C_5H_3tBu)_2Zr]$ (iv) $+ R'_2P-Cl / -KCl$, $-[Ga]$; $[Ga] = [Ga(CH(CMeNDipp)_2)]$, $[Co] = [(^{Mes}BIAN)Co]$, BIAN = 1,2-Bis(arylimino)acenaphthen; $R' = Cy, iPr, tBu$; b) Ligandenfunktionalisierung und anschließende Fragmentierung zu neuen Phosphorverbindungen ($L = PHDI = \text{Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{phenanthren-9,10-diimin}$; $R = Cy, tBu, Ph, Mes, N(iPr)_2$).

[*] C. M. Hoidn, T. M. Maier, K. Trabitsch, Prof. Dr. R. Wolf
 Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie
 93040 Regensburg (Deutschland)
 E-Mail: robert.wolf@ur.de

Prof. Dr. J. J. Weigand
 TU Dresden, Fakultät für Chemie und Lebensmittelchemie
 01062 Dresden (Deutschland)
 E-Mail: jan.weigand@tu-dresden.de

[**] Eine vorläufige Version dieses Manuskripts wurde auf einem Preprint-Server hinterlegt (<https://doi.org/10.26434/chemrxiv.8868701.v1>).

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern (ORCID) zweier Autoren sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.201908744> zu finden.

© 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

In der folgenden Arbeit präsentieren wir eine einfache Synthese von Pentaphosphidoliganden und deren bisher unbekannte Fragmentierung in eine P_2 - und eine P_3 -Einheit (Schema 1b). Der Komplex $[K(18c-6)(thf)_{1.5}][(\text{PHDI})\text{Co}(\eta^4-1,5\text{-cod})]$ ($[K(18c-6)]\mathbf{1}$, 18c-6 = [18]Krone-6, cod = Cycloocta-1,5-dien, (PHDI = Bis(2,6-diisopropylphenyl)phenanthren-9,10-diimin) ermöglicht hierbei die direkte Synthese eines anionischen *cyclo*- P_4 -Cobaltkomplexes $\mathbf{2}$ in hohen Ausbeuten.

Dieser Tetraphosphidokomplex lässt sich durch die Umsetzung mit Dialkyl-, Diaryl- und Diaminochlorphosphanen in Pentaphosphidokomplexe $\mathbf{4-R}$ umwandeln. Cyanidanionen lösen eine bemerkenswerte Fragmentierungsreaktion aus, bei der als Endprodukte der *cyclo*- P_3 -Cobaltkomplex $\mathbf{5}$ und 1-Cyano-diphosphan-1-ide $[R_2\text{PPCN}]^-$ ($\mathbf{6-R}$) resultieren.^[7]

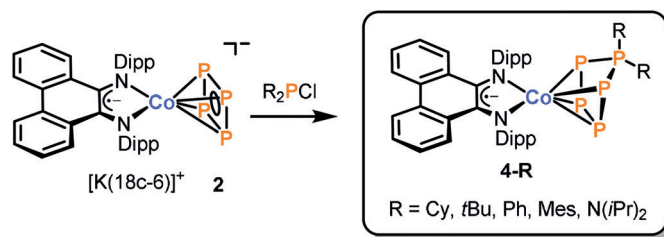
Am Anfang unserer Untersuchungen stand die Synthese des neuen α -Diiminkomplexes $[K(18c-6)]\mathbf{1}$. Diese Verbindung entsteht beim Ligandenaustausch von 1,5-cod in $[K(thf)_{0.2}][\text{Co}(\eta^4-1,5\text{-cod})_2]$ mit PHDI und anschließender Zugabe von [18]Krone-6 (Schema 2a). Filtration und Kristallisation aus THF/*n*-Hexan ergab analytisch reines $[K(18c-6)]\mathbf{1}$ in Form dunkelgrüner Kristalle in guter Ausbeute. Die NMR-spektroskopischen Eigenschaften der diamagnetischen Verbindung $\mathbf{1}$ stimmen gut mit denen der analogen $^A\text{BIAN}$ -Komplexe $[K(\text{Co}(\eta^4-1,5\text{-cod}))(^A\text{BIAN})]$ (Ar = Dipp, Mes, BIAN = Bis(arylimino)acenaphthen) überein.^[6,8]

Als nächstes wurde die Reaktion von $[K(18c-6)]\mathbf{1}$ mit weißem Phosphor untersucht (Schema 2b). Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte einen quantitativen Umsatz zu $[K(18c-6)][(\text{PHDI})\text{Co}(\eta^4\text{-cyclo-}P_4)]$ ($[K(18c-6)]\mathbf{2}$) bei Zimmertemperatur. Kristallisation aus Toluol/*n*-Hexan ergab $[K(18c-6)]\mathbf{2}$ in Form tief türkisfarbener Kristalle in bis zu 80 % Ausbeute (> 1.5 g an reinem Produkt). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[K(18c-6)]\mathbf{2}$ in $[D_8]\text{THF}$ zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta = 136.5$ ppm [vergleiche die chemische Verschiebungen von $\delta = 175.2$ ppm für $[(\eta^5\text{-Cp}^{t\text{Bu}3})\text{Co}(\eta^4\text{-}P_4)]^{12}$ ($\text{Cp}^{t\text{Bu}3} = \text{C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3$) und $\delta = 114.1$ ppm für $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Ar}})\text{Fe}(\eta^4\text{-}P_4)]^-$ ($\text{Cp}^{\text{Ar}} = \text{C}_5\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Et}\}_5$)].^[10] Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt eindeutig die Anwesenheit eines zweizähligen PHDI-Liganden und einer terminalen η^4 -koordinierten *cyclo*- P_4 -Einheit. Eine detailliertere Interpretation der Molekülstruktur war jedoch aufgrund starker Fehlordnung innerhalb der *cyclo*- P_4 -Einheit leider nicht möglich (siehe Abbildung S57 und die Erläuterungen dazu in den Hintergrundinformationen). Glücklicherweise lässt sich das Wolframpentacarbonylladdukt $[K(18c-6)][(\text{PHDI})\text{Co}(\mu^2\text{-}\eta^1, \eta^4\text{-}P_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ ($[K(18c-6)]\mathbf{3}$) laut

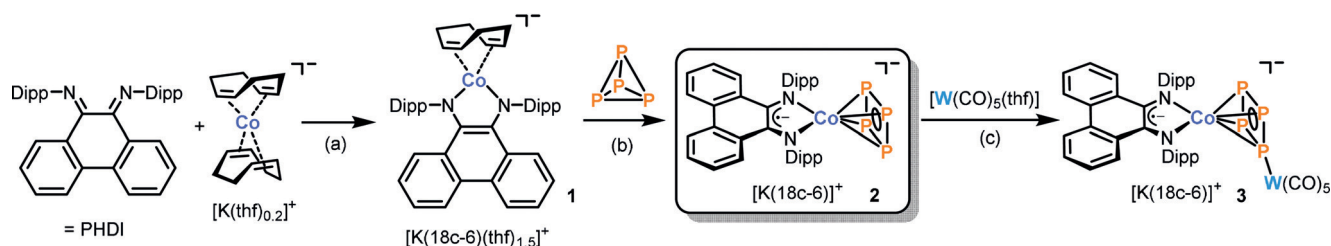
^{31}P -NMR-Kontrolle quantitativ durch die Reaktion von $[K(18c-6)]\mathbf{2}$ mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ synthetisieren und weist eine geordnete Struktur im Festkörper auf. Eine graphische Abbildung der Molekülstruktur ist in den Hintergrundinformationen gezeigt (Abbildung S58). Die annähernd planare *cyclo*- P_4 Einheit weist P-P-Bindungslängen von 2.132(4) bis 2.173(5) Å auf (Mittelwert: 2.147(7) Å); diese liegen somit im Bereich von anderen *cyclo*- P_4 -Komplexen^[9-12] sowie zwischen den erwarteten Werten für P-P-Einfach- (2.22 Å) und P=P-Doppelbindungen (2.04 Å).^[13] Laut einer kürzlich erschienen Arbeit von Figueroa und Mitarbeiter sind solche Strukturparameter typisch für einen dianionischen (*cyclo*- P_4)²⁻-Liganden.^[11c] Die C-C- und C-N-Abstände innerhalb des PHDI-Rückgrats (C-C 1.42(1) Å; C-N 1.36(1) Å) deuten auf die Anwesenheit von PHDI in seiner radikal-anionischen Form hin.^[14] Eine Diskussion der NMR-Daten von $[K(18c-6)]\mathbf{3}$ ist in den Hintergrundinformationen zu finden.

Generell sind mononukleare *cyclo*- P_4 -Komplexe nach wie vor selten. Neben zwei kürzlich publizierten Eisenkomplexen^[9,10] sind bisher nur Beispiele mit frühen Übergangsmetallen (z.B. V, Nb, Ta, Mo) bekannt.^[11] Vor kurzem beschrieben Scheer und Mitarbeiter den neutralen *cyclo*- P_4 -Cobalt-Sandwichkomplex $[(\eta^5\text{-Cp}^{t\text{Bu}3})\text{Co}(\eta^4\text{-}P_4)]$. Dieser ist allerdings bei Zimmertemperatur nicht stabil und zudem nur in geringen Ausbeuten nach säulenchromatographischer Aufreinigung zugänglich.^[12] Im Gegensatz dazu ist $[K(18c-6)]\mathbf{2}$ bei Zimmertemperatur sowohl als Feststoff als auch in Lösung für unbegrenzte Zeit haltbar.

Im Folgenden lag es nahe, $[K(18c-6)]\mathbf{2}$ als Ausgangsverbindung für P-P-Bindungsknüpfungen mit Diorganochlorphosphanen zu verwenden. Wie erwartet verlaufen die Reaktionen mit $R_2\text{PCl}$ (R = Cy, *t*Bu, Ph, Mes, N(*i*Pr)₂, Schema 3) laut ^{31}P -NMR-Reaktionsverfolgung quantitativ und ergeben



Schema 3. Funktionalisierung der P_4 -Einheit in $\mathbf{2}$ durch verschiedene Diorganochlorphosphane führt zu Pentaphosphidokomplexen $\mathbf{4-R}$; Reagenzien und Nebenprodukte + $R_2\text{PCl}/-\text{KCl}$, $-18c-6$; Ausbeuten variieren von 33 bis 77%.



Schema 2. Synthese von $[K(18c-6)]\mathbf{1-3}$ (18c-6 = [18]-Krone-6); Reagenzien und Nebenprodukte: a) + 18c-6/–1,5-cod, b) + P_4 /–1,5-cod, c) + $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]/-\text{thf}$; Ausbeuten: $[K(18c-6)]\mathbf{1}$ 76%, $[K(18c-6)]\mathbf{2}$ 80%, $[K(18c-6)]\mathbf{3}$ 32%.

die Pentaphosphidokomplexe $[(\text{PHDI})\text{Co}(\eta^4\text{-P}_3\text{R}_2)]$ (**4-R**), die nach unkomplizierter Aufarbeitung als dunkelblaue Kristalle in bis zu 77 % iger Ausbeute isoliert werden können. Es ist erwähnenswert, dass analoge Reaktionen mit dem verwandten dinuklearen Komplex $\text{K}_2[\text{Co}_2(\mu^2\text{-}\eta^4\text{-}\eta^4\text{-P}_4\text{-}(\text{Dipp})_2\text{BIAN})_2]$ nur zu unproduktiven Elektronenübertragungen im Außensphären-Mechanismus führen.^[8]

Die Komplexe **4-R** sind alle isostrukturell. Als Beispiel ist die Molekülstruktur von **4-tBu** in Abbildung 1a gezeigt; die übrigen Strukturen mit $\text{R} = \text{Cy}, \text{Ph}, \text{Mes}, \text{N}(i\text{Pr})_2$ sind in den Hintergrundinformationen abgebildet. Die Molekülstruktur ähnelt den kürzlich publizierten Spezies $[(^{\text{Mes}}\text{BIAN})\text{Co}(\eta^4\text{-P}_3\text{R}_2)]$ (**B**, $\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}, \text{Cy}$, siehe Schema 1a).^[6] Die $\eta^4\text{-cyclo-P}_3\text{R}_2$ -Liganden weisen eine Briefumschlagkonformation mit P-P-Abständen von 2.1197(2) bis 2.182(1) Å auf, die auf partielle Delokalisation hindeuten.^[13] Die C-C- und C-N-Abstände in **4-R** lassen auf $\text{PHDI}^{\cdot-}$ -Radikalanionen schließen.^[6,14] Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen in C_6D_6 jeweils ein $\text{AMM}'\text{XX}'$ -Spinsystem (siehe Abbildung 1b für das exemplarische Spektrum von **4-tBu**).^[6] Die chemische Verschiebung des tetrakoordinierten Phosphoratoms P_A variiert je nach Substituent stark (z. B. $\delta = 161.7$ ppm für **4-tBu** vs. $\delta = 84.3$ ppm für **4-Mes**), während die übrigen Werte im selben Bereich liegen wie für die in Schema 1 gezeigten Komplexe **B**.

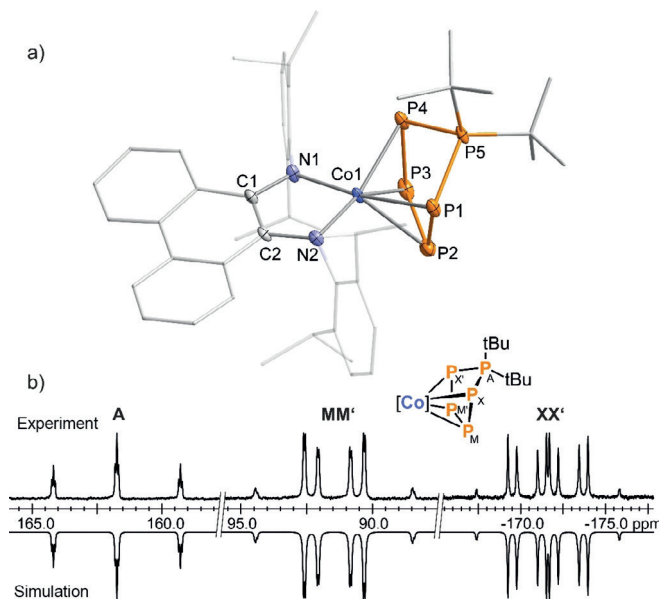
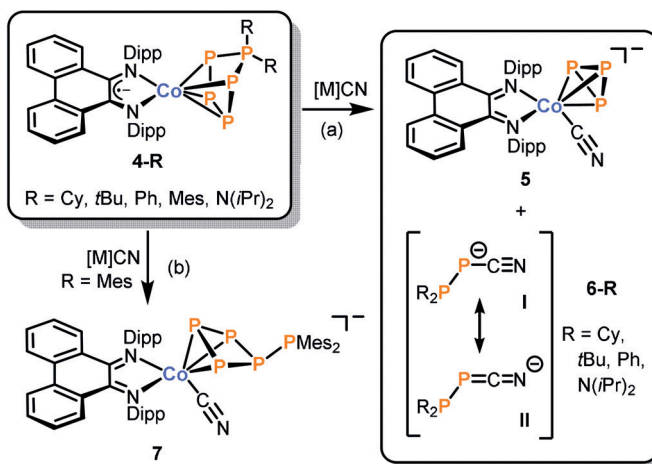


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von $[(\text{PHDI})\text{Co}(\eta^4\text{-P}_3t\text{Bu}_2)]$ (**4-tBu**) im Festkörper. Die Ellipsoide sind mit 60% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Zur besseren Anschaulichkeit sind die H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.1410(9), P1-P5 2.1596(8), P2-P3 2.132(1), P3-P4 2.1394(9), P4-P5 2.1487(9), Co1-P1 2.3687(7), Co1-P2 2.3463(7), Co1-P3 2.3236(7), Co1-P4 2.3928(7), Co1-N1 1.893(2), Co1-N2 1.896(2), C1-N1 1.360(3), C2-N2 1.360(3), C1-C2 1.427(3); P1-P2-P3 103.63(3), P2-P3-P4 105.11(4), P3-P4-P5 100.41(4), P4-P5-P1 95.69(3), P5-P1-P2 100.63(3). b) Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrums von **4-tBu** mit zu einem $\text{AMM}'\text{XX}'$ -Spinsystem zugeordneten Kernen; Experiment (oben); Simulation (unten): $\delta(\text{P}_A) = 161.7$ ppm, $\delta(\text{P}_{\text{MM}}) = 91.4$ ppm, $\delta(\text{P}_{\text{XX}}) = -171.6$ ppm, $^1J_{\text{AX}} = ^1J_{\text{AX}'} = -396.3$ Hz, $^1J_{\text{MX}} = ^1J_{\text{MX}'} = -404.1$ Hz, $^1J_{\text{MM}'} = -383.6$ Hz, $^2J_{\text{MX}} = ^2J_{\text{MX}'} = 35.9$ Hz, $^2J_{\text{AM}} = ^2J_{\text{AM}'} = 10.9$ Hz, $^2J_{\text{XX}'} = -4.9$ Hz; die Spektren der restlichen Verbindungen **4-R** sind sehr ähnlich (siehe Hintergrundinformationen für weitere Informationen); $[\text{Co}] = (\text{PHDI})\text{Co}$.

Aufgrund der guten Zugänglichkeit der $\text{cyclo-P}_3\text{R}_2$ -Komplexe **4-R** ($\text{R} = \text{Cy}, t\text{Bu}, \text{Ph}, \text{Mes}, \text{N}(i\text{Pr})_2$) untersuchten wir als nächstes, ob sich der Polyphosphorligand mithilfe von Nucleophilen vom Metall ablösen lässt. Während Reaktionen mit Kohlenmonoxid, Cyclohexylisocyanid und N,N' -Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden zu komplexen Produktmischungen führten, waren die Umsetzungen mit Cyanidsalzen $[\text{M}]\text{CN}$ ($[\text{M}] = [n\text{Bu}_4\text{N}]^+$, $[\text{Et}_4\text{N}]^+$, $[\text{K}(18\text{-c-6})]^+$, Schema 4a) weitaus vielversprechender.^[15] Bei Zugabe eines



Schema 4. a) Fragmentierung und b) Umlagerung des Pentaphosphidoliganden in **4-R** in Abhängigkeit des Substituenten R . Reagenzien und Nebenprodukte a) für $\text{R} = \text{Cy}, t\text{Bu}, \text{Ph}, \text{N}(i\text{Pr})_2$, + 2 Äquiv. $[\text{M}]\text{CN}$, b) nur für $\text{R} = \text{Mes}$, + 1 Äquiv. $[\text{M}]\text{CN}$ ($[\text{M}] = [n\text{Bu}_4\text{N}]^+$, $[\text{Et}_4\text{N}]^+$, $[\text{K}(18\text{-c-6})]^+$). I und II sind zwei denkbare Resonanzstrukturen der Anionen **6-R**.

Cyanidsalzes findet ein sofortiger Farbumschlag von dunkelblau nach tief violettblau statt. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigt die selektive Bildung von $[(\text{PHDI})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)(\text{CN})]^-$ (**5**, Singulett bei $\delta = -193.2$ ppm). Dieser Komplex ist ein seltenes Beispiel für einen anionischen cyclo-P_3 -Cobaltkomplex.^[16] Das Tetra- n -butylammoniumsalz $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{5}$ konnte durch Kristallisation aus Toluol in 40–64 % iger Ausbeute isoliert werden. Verglichen mit verwandten neutralen Verbindungen wie z. B. $[(\text{ArNC})_3\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}(\text{Mes})_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\delta = -276$ ppm),^[17] und $[(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ ($\delta = -278$ ppm)^[18] ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{5}$ ($\delta = -193.2$ ppm) tiefelfeldverschoben. Darüber hinaus wird die Bildung von bisher unbekanntem 1-Cyano-diphosphan-1-idanionen $[\text{R}_2\text{PPCN}]^-$ (**6-R**, $\text{R} = \text{Cy}, t\text{Bu}, \text{Ph}, \text{N}(i\text{Pr})_2$) beobachtet. Diese lassen sich anhand von je zwei Dubletts mit $^1J_{\text{PP}} = 261$ bis 278 Hz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum identifizieren.

Wie oben beschrieben führt die Reaktion von **4-R** mit Cyanidanionen zu einer Fragmentierung des Pentaphosphidoliganden in P_3 - und P_2 -Einheiten. Nach unserem Wissen ist bisher nur eine einzige verwandte $[3+2]$ -Fragmentierung einer P_5 -Spezies beschrieben worden, welche allerdings zu völlig anderen Produkten führt. Wie Weigand und Mitarbeiter berichteten, reagiert das $[\text{P}_5\text{DippCl}]^+$ -Kation (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl) mit N,N' -Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dichloroimidazolin-2-yliden (IPrCl_2) zu einem Tri-

phosphaallylkation $[P_3(IPrCl_2)_2]^+$ und einer neutralen P_2 -Spezies $[(IPrCl_2)PP(Cl)Dipp]$.^[19]

$[nBu_4N]6-tBu$ lässt sich durch die Extraktion der Reaktionsmischung mit einer Cyclohexan:*n*-Hexan-Mischung (3:2 v/v) als heller, violetter Feststoff in einer Ausbeute von 40 % isolieren.

Leider wurden bisher keine für eine Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle von $[nBu_4N]5$ bzw. $[nBu_4N]6-tBu$ erhalten, jedoch gelang die Bestimmung der Molekülstrukturen der Kaliumsalze $[K(18c-6)]5$ und $[K(18c-6)]6-tBu$ (Abbildung 2). Einkristalle beider Verbindungen wurden nebeneinander aus derselben Reaktionsmischung enthalten. Leider war eine präparative Auftrennung der beiden Verbindungen nicht möglich. Die Molekülstruktur von $[K(18c-6)]5$ im Festkörper zeigt, dass ein Cyanidanion, ein formal neutraler PHDI-Ligand [C1-N1 1.338(2), C2-N2 1.344(2) und C1-C2 1.453(2) Å]^[20] und ein η^3 -gebundener *cyclo*- P_3 -Ring an das Cobaltatom koordinieren. Die mittleren P-P- und Co-P-Abstände (P-P 2.1361(8) Å, Co-P 2.300(5) Å) in $[K(18c-6)]5$ ähneln denen in neutralen CoP_3 -Komplexen.^[16–18,21] Die Co-C- und C≡N-Bindungslängen des Cyanidoliganden (Co-C 1.909(2) Å, C≡N 1.153(2) Å) sowie die CN-Streckschwingung (2068 cm^{-1}) liegen im typischen Bereich für Cyanidocobaltkomplexe.^[22] Die Molekülstruktur von $[K(18c-6)]6-tBu$ im Festkörper zeigt eine annähernd lineare phosphanylsubstituierte PCN-Einheit (P1-C1-N1 178.4(1)°) mit einem P-P-Abstand von 2.1895(4) Å, nahe dem typischen Bereich von Einfachbindungen.^[13] Das Strukturmotiv erinnert an Cyanophosphanidationen $[P(CN)_2]^-$ und $[PhPCN]^-$ von Schmidpeter.^[23–25] Das IR-Spektrum zeigt die charakteristische Streckschwingung $\nu_{CN} = 2049\text{ cm}^{-1}$; dieser Wert ist kleiner als für $[P(CN)_2]^-$ (2120, 2113 cm^{-1})^[23,24] und trivalente Monocyclophosphane ($\approx 2160\text{ cm}^{-1}$) beobachtet.^[26]

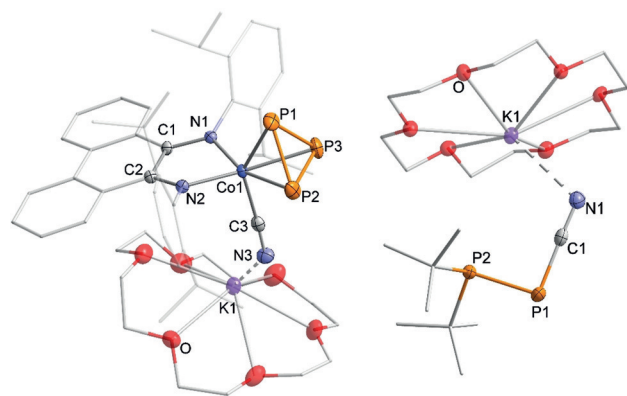


Abbildung 2. Molekülstrukturen von $[K(18c-6)][(PHDI)Co(\eta^3-P_3)(CN)]$ (links, $[K(18c-6)]5$) und $[K(18c-6)][tBu_2PPCN]$ (rechts, $[K(18c-6)]6-tBu$) im Festkörper. Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Zur besseren Anschaulichkeit sind H-Atome, Lösungsmittelmoleküle und Fehlorderungen nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $[K(18c-6)]5$: P1-P2 2.1256(8), P1-P3 2.1228(7), P2-P3 2.1599(7), Co1-P1 2.2780(5), Co1-P2 2.3200(5), Co1-P3 2.3027(5), Co1-N1 1.908(1), Co1-N2 1.906(2), Co1-C3 1.909(2), C1-N1 1.338(2), C2-N2 1.344(2), C3-N3 1.153(2), C1-C2 1.453(2), K1...N3 2.714(2); P1-P2-P3 59.38(2), P1-P3-P2 59.51(2), P2-P1-P3 61.12(2), Co1-C3-N3 177.0(2); $[K(18c-6)]6-tBu$: P1-P2 2.1895(4), P1-C1 1.763(1), C1-N1 1.160(2), K1...N1 2.828(1); P1-C1-N1 178.4(1), C1-P1-P2 92.43(4).

Erst vor kurzem haben Borger und Grützmacher über ähnliche Cyanodiphosphanide $[(NHP)PCN]$ mit sterisch anspruchsvollen *N*-heterozyklischen Phospheniumsubstituenten (NHP) berichtet. Diese Spezies zeigen ähnliche CN-Streckschwingungen (2087 bis 2046 cm^{-1}) und ähnliche Strukturparameter wie $[K(18c-6)]6-tBu$.^[7,23–25] In Analogie zu Grützmachers Verbindungen kann die elektronische Struktur von **6-R** prinzipiell sowohl als Cyanophosphanid ($R'P-C\equiv N$, **I**, $R' = PR_2$) als auch als Phosphaketenimid ($R'P=C=N^-$, **II**, $R' = PR_2$) beschrieben werden (vgl. Schema 4a). Eine natürliche Resonanzanalyse auf dem B3LYP/6-31G + *-Niveau deutet darauf hin, dass die Phosphaketenimidform nur eine untergeordnete Rolle im elektronischen Grundzustand von **6-tBu** spielt (**I**: 69 % vs. **II**: 23 %). Analoge Rechnungen für die verwandten Cyanat- und Phosphaethinolanionen ($O^-C\equiv X$ vs. $O=C=X^-$, $X = N, P$) ergaben deutlich höhere Anteile der Ketenform in NCO^- (33 %) und PCO^- (40 %).^[27]

Bemerkenswerterweise führt die Reaktion des mesitylsubstituierten Komplexes **4-Mes** mit $[Et_4N]CN$ (ein Äquivalent, Schema 4b) zu einem ein völlig anderen Produkt. Gemäß der $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung wird bei $-30^\circ C$ in Acetonitril bereits nach zwei Stunden vollständiger Umsatz erreicht. Als Hauptprodukt lässt sich $[Et_4N][[(PHDI)Co(\eta^3-P_4PMe_2)(CN)]]$ ($[Et_4N]7$) isolieren, das durch sein AB_2CD -Spinsystem ($\delta = 32.8, 59.2, 94.0$ und 193.7 ppm) identifiziert wurde. Tiefviolette Kristalle von $[Et_4N]7$ konnten nach Aufarbeitung bei tiefer Temperatur ($< -30^\circ C$) in einer Ausbeute von 38 % aus einer Toluol/THF-Mischung isoliert werden.^[28] Die Molekülstruktur im Festkörper (Abbildung 3) zeigt einen abgeknickten P_4 -Ring der über drei Phosphoratome an das Cobaltatom koordiniert ist. Die P3-P4- und P4-P5-Abstände (2.1667(9) bzw. 2.172(1) Å) deuten auf einen partiell delokalisierten Bindungscharakter hin. Die übrigen P-P-Bindungslängen (2.2416(9), 2.241(1) und 2.2381(9) Å) sind im Bereich von klassischen Einfachbindungen.^[29] Die Strukturparameter des PHDI-Liganden (C1-N1 1.328(4), C2-N2 1.335(3) und C1-C2 1.457-

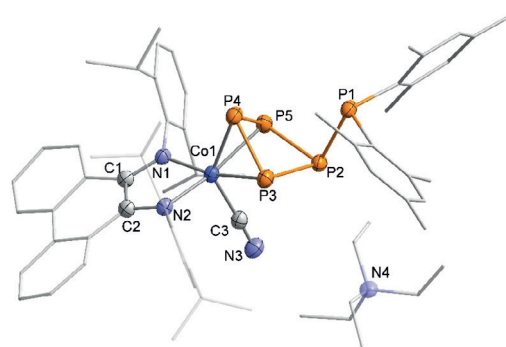


Abbildung 3. Molekülstruktur von $[Et_4N][[(PHDI)Co(\eta^3-P_4PMe_2)(CN)]]$ ($[Et_4N]7$) im Festkörper. Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Zur besseren Anschaulichkeit sind die H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.2416(9), P2-P3 2.241(1), P2-P5 2.2381(9), P3-P4 2.1667(9), P4-P5 2.172(1), Co1-P3 2.3356(8), Co1-P4 2.2671(8), Co1-P5 2.3174(8), Co1-N1 1.921(2), Co1-N2 1.927(2), Co1-C3 1.925(3), C1-N1 1.328(4), C2-N2 1.335(3), C3-N3 1.144(4), C1-C2 1.457(4), P1-P2-P3 94.77(4), P1-P2-P5 98.13(3), P2-P3-P4 90.36(4), P3-P4-P5 83.68(4), P4-P5-P2 90.28(4), P5-P2-P3 80.52(3).

(4) Å) ähneln denen in [K(18c-6)]**5**, was auf die Anwesenheit eines neutralen PHDI Liganden hindeutet.^[20]

Es ist zu vermuten, dass der Bildungsmechanismus von [Et₄N]**7** über den Angriff des Cyanidanions an Cobalt verläuft. Dies löst eine Umlagerung des Phosphorliganden in einen phosphanylsubstituierten *cyclo*-P₄-Ring aus. Hierbei sollte erwähnt werden, dass [Et₄N]**7** bei Zugabe eines zweiten Äquivalents Cyanid nicht zu den entsprechenden P₃- und P₂-Produkten **5** bzw. hypothetischem **6-Mes** weiterreagiert. Offenbar wird der Angriff eines zweiten CN⁻-Anions an das P₂-Atom durch den sperrigen Mesitylsubstituenten verhindert. Sehr wahrscheinlich werden zu [Et₄N]**7** analoge Intermediate auch bei den Fragmentierungsreaktionen von **4-R** mit kleineren Substituenten gebildet.

Zusammenfassend lassen sich Pentaphosphidokomplexe **4-R** mit einer großen Breite an Alkyl-, Aryl- und Amino-substituenten ausgehend von [K(18c-6)]**1**, P₄ und R₂PCL in einer unkomplizierten Zweistufensynthese synthetisieren. Bei der Folgereaktion mit zwei Äquivalenten Cyanid unterliegen die Pentaphosphidoliganden in **4-R** einer [3+2]-Fragmentierung, bei der sich der anionische Cyclotriphosphidocobaltkomplex **5** und sehr ungewöhnliche Cyanodiphosphan-1-ide **6-R** bilden. Die Reaktion von **4-Mes** mit Cyanid führt hingegen zu [Et₄N]**7** mit einem umgelagerten P₅Mes₂-Liganden. Die Molekülstruktur von [Et₄N]**7** deutet darauf hin, dass Cyclotetraphosphidokomplexe Schlüsselintermediate auf dem Weg zu den Anionen **5** und **6-R** sind. Die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichen erstmals, dass Diimincobaltkomplexe eine exzellente Ausgangsplattform für die Erforschung des Abbaus von Polyphosphorliganden mit anorganischen Nucleophilen bilden. Die Ausweitung dieser Herangehensweise auf verwandte Polyphosphidokomplexe und andere Nucleophile könnte zu weiteren ungewöhnlichen Phosphorverbindungen führen. Ferner sollte die Umsetzung von [K(18c-6)]**2** und [nBu₄N]**5** mit Elektrophilen die Synthese von einzigartigen Polyphosphanen und Polyphosphidokomplexen ermöglichen. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet sind bereits im Gang.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (WE4621/3-1 und WO1496/7-1), den Europäischen Forschungsrat (CoG 772299), die Stiftung der Deutschen Wirtschaft (sdw, Stipendium für C.M.H.) und den Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium für T.M.M.) finanziell unterstützt. Wir danken Dr. Stefanie Gärtner für ihre Hilfe bei den Röntgenkristallstrukturanalysen und Dr. Daniel J. Scott sowie Dr. John Kelly (alle Universität Regensburg) für hilfreiche Anmerkungen zum Manuskript.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Cobalt · Cyanid · Phosphor · Redoxaktive Liganden

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18931–18936
Angew. Chem. **2019**, *131*, 19107–19112

- [1] a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; b) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256; c) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossini, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235.
- [2] a) A. Velian, C. C. Cummins, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1003; b) P. Barbaro, A. Ienco, C. Mealli, M. Peruzzini, O. J. Scherer, G. Schmitt, F. Vizza, G. Wolmershäuser, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5195–5210; c) S. Pelties, A. W. Ehlers, R. Wolf, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6601–6604; d) E. Mädl, M. V. Butovskii, G. Balázs, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Seidl, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7643–7646; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7774–7777; e) P. Barbaro, C. Bazzicalupi, M. Peruzzini, S. Seniori Costantini, P. Stoppioni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8628–8631; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8756–8759.
- [3] G. Capozzi, L. Chiti, M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1799–1800.
- [4] B. M. Cossairt, M.-C. Diawara, C. C. Cummins, *Science* **2009**, *323*, 602.
- [5] A. E. Seitz, M. Eckhardt, A. Erlebach, E. V. Peresypkina, M. Sierka, M. Scheer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10433–10436.
- [6] C. G. P. Ziegler, T. M. Maier, S. Pelties, C. Taube, F. Hennersdorf, A. W. Ehlers, J. J. Weigand, R. Wolf, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1302–1308.
- [7] Z. Li, J. E. Borger, F. Müller, J. R. Harmer, C.-Y. Su, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11429–11433; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 11551–11555.
- [8] S. Pelties, T. Maier, D. Herrmann, B. de Bruin, C. Rebreyend, S. Gärtner, I. G. Shenderovich, R. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6094–6102.
- [9] A. Cavaillé, N. Saffon-Merceron, N. Nebra, M. Fustier-Boutignon, N. Mézailles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1874–1878; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1892–1896.
- [10] U. Chakraborty, J. Leitl, B. Mühlendorf, M. Bodensteiner, S. Pelties, R. Wolf, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 3693–3697.
- [11] a) O. J. Scherer, R. Winter, G. Wolmershuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 827–835; b) O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1355–1357; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1395–1397; c) M. Herberhold, G. Frohmader, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 185–196; d) K. A. Mandla, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1779–1783; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1793–1797; e) K. A. Mandla, M. L. Neville, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15329–15333; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 15473–15477.
- [12] F. Dielmann, A. Timoshkin, M. Piesch, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1671–1675; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1693–1698.
- [13] Für berechnete Einfach- und Doppelbindungslängen, siehe: P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [14] B. Gao, X. Luo, W. Gao, L. Huang, S.-m. Gao, X. Liu, Q. Wu, Y. Mu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2755–2763.
- [15] Für die Freisetzung von Polyphosphormolekülen aus einer Kupfer(I)-matrix, siehe A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4228–4231; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4324–4327.
- [16] Während der Begutachtung dieses Manuskripts wurde ein verwandter anionischer Komplex [(MeNHC)₂P][η⁵-Cp^tBu³Co(η³-P₃)] (MeNHC = 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene) publiziert: M. Scheer, M. Piesch, S. Reichl, M. Seidl, G. Balázs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16563–16568; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 16716–16721.

- [17] C. Chan, A. E. Carpenter, M. Gembicky, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Organometallics* **2019**, *38*, 1436–1444.
- [18] M. Di Vaira, L. Sacconi, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 183–195.
- [19] M. H. Holthausen, S. K. Surmiak, P. Jerabek, G. Frenking, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11078–11082; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11284–11288.
- [20] a) R. van Belzen, R. A. Klein, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, R. Benedix, C. J. Elsevier, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, *115*, 275–285; b) R. van Belzen, R. A. Klein, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, C. J. Elsevier, *Organometallics* **1998**, *17*, 1812–1825; c) W. W. Kramer, L. A. Cameron, R. A. Zarkesh, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8825–8837; d) G. A. Abakumov, N. O. Druzhkov, T. N. Kocherova, K. A. Kozhanov, A. v. Murugova, E. N. Egorova, *Dokl. Chem.* **2016**, *467*, 109–112.
- [21] a) F. Cecconi, P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3292–3294; b) C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 301–306.
- [22] a) Eine Suche in der Cambridge Crystal Structure Database (CCSD), Version 5.39 Update 4, 14.05.2019, ergab 96 Cobaltkomplexe die nur einen terminalen Cyanidliganden tragen und mittlere Co-C-Abstände von 1.900 Å (Median 1.886 Å) und mittleren C≡N-Abstände von 1.134 Å (Median 1.141 Å) besitzen; b) P. Rigo, A. Turco, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 133–172.
- [23] A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *527*, 17–32.
- [24] W. S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka, A. Schmidpeter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 934–935; *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 998–1000.
- [25] A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, G. Burget, G. Huttner, I. Jibril, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1695–1706.
- [26] a) S. Holand, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, *7*, 1796–1801; b) A. Fischer, I. Neda, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *83*, 135–148; c) A. Vollbrecht, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *107*, 69–78.
- [27] S. Alidori, D. Heift, G. Santiso-Quinones, Z. Benkó, H. Grützmacher, M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14805–14811.
- [28] [Et₄N]⁺7 zersetzt sich in Lösung bei Raumtemperatur über mehrere Tage zu [Et₄N]⁺2 und Mes₂PH, welche durch ihre ³¹P-¹H-NMR-Verschiebungen identifiziert werden konnten: R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, G. A. Sigel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1941–1946.
- [29] Verwandte phosphoallylische cyclo-P₄R-Liganden in mehrkernigen Carbonylkomplexen von Cr, Mo und W wurden bereits von Scheer und Mitarbeitern beschrieben: a) M. Scheer, U. Becker, J. Magull, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1983–1989; b) M. Scheer, M. Dargatz, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 259–264.

Manuskript erhalten: 14. Juli 2019

Akzeptierte Fassung online: 1. Oktober 2019

Endgültige Fassung online: 7. November 2019