Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989) 131–135 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands JOM 09845

Zum Koordinationsverhalten von Tris-phenylethinyl-phosphan; Synthese und Charakterisierung von $\{(H_5C_6C\equiv C)_2P[(\eta^2-C\equiv CC_6H_5)Co_2(CO)_5]\}_2$ *

Heinrich Lang * und Laszlo Zsolnai

Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Januar 1989)

Abstract

The reaction of $P(C \equiv CC_6H_5)_3$ (I) with $Co_2(CO)_8$ (II) yields $\{\{H_5C_6C \equiv C)_2-P[(\eta^2-C \equiv CC_6H_5)Co_2(CO)_5]\}_2$ (III) a compound containing a six-membered $C_2P_2Co_2$ ring. One of the three alkyne units of I in III is coordinated side-on to the two cobalt atoms of one of the $Co_2(CO)_5$ fragments and the free electron pair of the phosphorus atom of the same ligand is coordinated to a cobalt atom of the second $Co_2(CO)_5$ unit. The total of four non-coordinated phenylethynyl ligands make III an attractive molecule for further investigation.

Zusammenfassung

Bei der Reaktion von $P(C \equiv CC_6H_5)_3$ (I) mit $Co_2(CO)_8$ (II) entsteht { $(H_5C_6-C \equiv C)_2P[(\eta^2-C \equiv CC_6H_5)Co_2(CO)_5]$ } (III), eine Verbindung, die einen sechsgliedrigen $C_2P_2Co_2$ -Ring enthält. Eine der drei Alkin-Einheiten in I ist in III side-on an zwei Cobaltatome eines $Co_2(CO)_5$ -Fragments koordiniert und das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms desselben Liganden ist an ein Cobaltatom der zweiten $Co_2(CO)_5$ -Einheit gebunden. Die insgesamt vier nichtkoordinierten Phenylethinyl-Liganden machen III zu einem interessanten Molekül für weitere Untersuchungen.

Die Reaktion von Metallcarbonyl-Verbindungen mit Alkinen zeigt eine interessante und vielfältige Chemie auf, in der das Alkin oligomerisieren oder formal 1–4 Koordinationsstellen besetzen kann [1].

^{*} Herrn Prof. D. Seyferth zum 60. Geburtstag gewidmet.

Über das Reaktionsverhalten von Alkinylphosphanen bzw. Alkinylarsanen mit Dicobaltoctacarbonyl ist jedoch wenig bekannt. Erste Arbeiten gehen hierbei auf Carty et al. [2] und Bird et al. [3] zurück.

Wir berichten hier über das Koordinationsverhalten von Trisphenylethinyl-phosphan [4] (I) mit Dicobaltoctacarbonyl (II).



 $\{(H_5C_6C\equiv C)_2P[(\eta^2-C\equiv CC_6H_5)Co_2(CO)_5]\}_2$ (III) entsteht in 85%-iger Ausbeute bei der Reaktion von $P(C\equiv CC_6H_5)_3$ (I) mit $Co_2(CO)_8$ (II) in einem Lösungsmittelgemisch Toluol/Pentan (1/1) bei 20°C.

III stellt einen metallisch glänzenden Festkörper dar, der sich in n-Pentan, besser in Toluol oder CH_2Cl_2 mit tiefroter Farbe löst. In Lösung ist III unter Inertgas beständig, zersetzt sich jedoch an Luft allmählich zu nicht näher identifizierten Produkten.

Das IR-Spektrum von III (exp. Teil) weist im ν (CO)-Bereich sieben Banden auf. Die ν (C=C)-Schwingung der freien Phenylethinyleinheiten wird als schwache Absorption bei 2170 cm⁻¹ beobachtet; die der η^2 -gebundenen Alkinylliganden bei 1556 cm⁻¹, was auf eine beträchtliche Abnahme der Bindungsordnung der C-C-Bindung hindeutet.

Auch das ¹³C-NMR-Spektrum weist auf das Vorliegen von sowohl unkomplexierten als auch side-on gebundenen Alkinyleinheiten (81.9, 84.5, 98.6 und 108.2 ppm; exp. Teil) hin. Die Carbonylgruppen des $Co_2(CO)_5$ -Fragments zeigen zwei breite Resonanzsignale bei 200.4 bzw. 202.5 ppm.

Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man für $P(C \equiv CC_6H_5)_3$ (I) ein Singulett bei – 85.1 ppm; für III wird ein im Vergleich zu I tieffeldverschobenes Signal bei 10.6 ppm gefunden, welches auf komplexgebundenes $P(C \equiv CC_6H_5)_3$ hindeutet.

Die Ausbildung eines $Co_2P_2C_2$ -Ringes für III wird durch die Röntgenstrukturanalyse eindeutig belegt (Fig. 1; exp. Teil [5*]). III besitzt kristallographische C_2 -Symmetrie; die durch die C_2 -Achse erzeugten Atome sind mit dem Index a gekennzeichnet (die zweizählige Achse geht durch den Mittelpunkt der P-Pa-Achse und wird durch die Zentren der Verbindungslinien der jeweils zueinander gehörenden Atome erzeugt).

Einer der drei Phenylethinylliganden in P($C \equiv CC_6H_5$)₃ ist side-on an ein Co₂(CO)₅-Metallfragment gebunden und das Phosphoratom des gleichen Liganden bildet eine koordinative Bindung zu einem Cobaltatom der benachbarten Co₂(CO)₅-Einheit unter Bildung eines Co₂P₂C₂-6-Ringes (Fig. 1) aus. Eine Gegenüberstellung der Bindungsabstände der freien Phenylethinyl- (C(14)-C(15); C(14a)-C(15a); C(22)-C(23); C(22a)-C(23a) Fig. 1) und der η^2 - π -gebundenen Alkinylfragmente (C(6)-C(7); C(6a)-C(7a) Fig. 1) zeigt eine Bindungsaufweitung

^{*} Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Fig. 1. Molekülstruktur von III im Kristall. Wichtige Abstände (pm) und Winkel (Grad): P-C(6): 175(1), P-C(8): 173(1), P-C(22): 177(1); P-Co(2): 218.9(3); Co(1)-Co(2): 246.6(2); $-C\equiv C-$: C(14)-C(15): 119(2), C(22)-C(23): 117(2), C(6)-C(7): 133(2) pm. P-C(14)-C(15): 168(1), P-C(22)-C(23): 174(1), P-C(6a)-C(7a): 142.5(9); C(6)-Co(2)-P: 102.2(3), Co(2a)-C(6)-P: 128.7(6); C(22)-P-C(6a): 105.0(5), C(14)-P-C(6a): 105.1(5), C(14)-P-C(22): 101.5(5), C(14)-P-Co(2): 86.0(3), Co(2)-P-C(6a): 115.2(3)°.

von ca. 118 auf 133 pm im side-on gebundenen Alkinyl. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Werten, die für andere π -gebundene Alkinylliganden gefunden wurden [6]. Der Co-P-Abstand ist mit 218.9 um ca. 5 pm kürzer als in $[(C_6H_5)_2P(C=CCF_3)]_2Co_4(CO)_{10}$ [2]; ist aber vergleichbar mit dem P-Co-Bindungs-



Schema 1. Bildungssequenz $I \rightarrow \{IV\} \rightarrow III$.

abstand in $\{[(^{n}Bu)_{3}P]Co(CO)_{3}\}_{2}$ [7] und weist $P(C \equiv CC_{6}H_{5})_{3}$ ähnliche Donoreigenschaften wie $P(^{n}C_{4}H_{9})_{3}$ zu.

Der Co-Co-Abstand sowie die Co- $C_{(CO)}$ -Bindungslängen entsprechen üblichen Werten [2,6,7].

Die Bildung von III aus I und II kann über die Annahme einer intermediär gebildeten η^2 -side-on koordinierten Phenylethinyl-Einheit an ein Co₂(CO)₆-Fragment, wie sie in (H₅C₆C=C)₂P[(η^2 -C=CC₆H₅)Co₂(CO)₆] (IV) (Schema 1) vorliegt und nachfolgender CO-Eliminierung unter Ausbildung eines Co₂P₂C₂-6-Ringsystems gedeutet werden.

Verbindungen vom Typ IV, in denen eine der beiden Alkinyl-Einheiten durch einen Alkyl- bzw. Arylrest ersetzt ist, konnten für (R)P(C=CC₆H₅)₂ (R = C₆H₅, 'C₄H₉) isoliert werden [8]. Die Umsetzung von As(C=CH)₃ [3] bzw. As(C=CC₆H₅)₃ [8] mit Co₂(CO)₈ unter Bildung der monomeren Komplexe As[(η^2 -C=CH)-Co₂(CO)₆]₃ [3] bzw. (C₆H₅C=C)_nAs[(η^2 -C=CC₆H₅)Co₂(CO)₆]_{3-n} (n = 0, 1, 2) [8] macht die Sequenz I \rightarrow {IV} \rightarrow III plausibel, ebenso wie die Beobachtung von Markŏ et al. an der dreikernigen Verbindung [Co₃(CO)₈(μ_3 -P)]₃, in der im trimeren Molekül jede der drei Co₃(CO)₈(μ_3 -P)-Baugruppen mit der Nachbareinheit eine koordinative Bindung über den μ_3 -Brückenphosphor aufbaut [9].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

Darstellung von I

10 g (72.82 mmol) PCl₃ gelöst in 50 ml THF läßt man langsam zu einer auf -15° C abgekühlten Lösung von 45 g (0.219 mol) BrMgC=CC₆H₅ bzw. 24.5 g (0.22 mol) LiC=CC₆H₅ in 200 ml THF tropfen. Nach beendeter Addition entfernt man des Kältebad und rührt bei 20°C 2 h nach. Nach erneutem Abkühlen auf 0°C werden langsam 100 ml einer 10%-igen wässrigen NH₄Cl-Lösung zugegeben. Nach Abtrennen der wässrigen Phase und Ausschütteln der organischen mit 100 ml H₂O wird diese mit 300 ml Et₂O versetzt und das THF durch wiederholtes Extrahieren mit H₂O herausgewaschen. Die so erhaltene Etherphase wird über Na₂SO₄ getrocknet und nach Abkondensieren des Et₂O am Hochvak. kristallisiert man dann aus Et₂O/n-Pentan bei -20° C um. P(C=CC₆H₅)₃ (I) wird in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeute: 22.4 g (92% bez. auf eingesetztes PCl₃).

Schmp.: 92°C ([4]: 91–92°C). IR (n-Pentan, NaCl): ν (C=C): 2169 cm⁻¹. ¹H-NMR (Aceton- d_6): 7.3–7.45(M, 10H), 7.55–7.7(M, 5H) ppm. ³¹P-NMR (Aceton- d_6): -85.1(S, 1P) ppm. ¹³C-NMR (Aceton- d_6): -C=C-: 82.3(S, 3C), 109.5(D, 3C, J(PC) 18.0 Hz); C₆H₅: ^{*i*}C: 125.3(S, 3C), ^{*o*,*m*,*p*}C: 132.5, 133.6, 135.7(S, 15C) ppm.

Darstellung von III

Zu 1.00 g (2.99 mmol) P(C=CC₆H₅)₃ (I) [4] gelöst in einem Lösungsmittelgemisch von 150 ml Toluol/n-Pentan (1/1) wird tropfenweise bei 20 °C 1.00 g (2.92 mmol) Co₂(CO)₈ (II) gelöst in 70 ml Toluol/n-Pentan (1/1) gegeben. Es wird heftige CO-Entwicklung unter Rotfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Nach beendeter Zugabe (ca. 45 min) läßt man bei 20 °C 2 h nachrühren, entfernt alle flüchtigen Bestandteile am Hochvak., nimmt den dunkelgefärbten, kristallinen Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 auf und zieht das Rohprodukt bis zur Rieselfähigkeit auf 10 ml Kieselgel auf. Anschließende Tieftemperaturchromatographie ($-20^{\circ}C$; 2.5×30 cm; Kieselgel; n-Pentan) ergibt mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1-5/1) eine intensiv rot gefärbte Zone, aus der man nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvak. und Umkristallisation aus wenig Toluol/n-Pentan bei $-20^{\circ}C$ analysenreines III in Form dunkelrot gefärbter Kristalle isolieren kann.

Ausbeute: 1.5 g (85% bez. auf eingesetztes I).

Gef.: C, 58.45; H, 2.69; $C_{58}H_{30}Co_4O_{10}P_2$ (1184.56) ber.: C, 58.81; H, 2.55%. Schmp.: 137°C (Zers). IR (n-Pentan; NaCl): ν (CO): 2092vw, 2074w, 2061vs, 2028s, 2014m, 2006w, 1992vw cm⁻¹; ν (C=C): 2170w, 1556w (Nujol-Verreibung, NaCl) cm⁻¹. ¹H-NMR (Aceton- d_6): 6.6–8.4(M, 30H) ppm. ³¹P-NMR (Aceton- d_6): 10.6(S, 2P) ppm. ¹³C-NMR (Aceton- d_6 ; ¹H-entkoppelt): $-C=C-: 81.9(S), 84.5(S), 98.6(S), 108.2(S) [12C]; C_6H_5: 121.4, 127.6, 129.0, 129.3, 131.3, 131.6, 132.6, 137.8 (S, 36C); CO: 200.4(bS, 6C), 202.5(bS, 4C) ppm.$

Dank

Herrn Prof. Dr. G. Huttner sind wir für die Überlassung wertvoller Institutsgeräte sowie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit dankbar. Den Damen K. Rumpf, E. Weiß und V. Schuhmann sowie Herrn E. Müller danken wir für die Durchführung der Elementaranalyse.

Literatur

- (a) Ch. Elschenbroich und A. Salzer, in Organometallchemie, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart 1988 und dort zit. Lit.; (b) F.G.A. Stone und R. West (Hrsg.), Adv. Organomet. Chem., 17 (1979);
 (c) R. Nast, Coord. Chem. Rev., 47 (1982) 89.
- 2 (a) A.J. Carty und T.W. Ng, J. Chem. Soc. (D), (1970) 149; (b) N.K. Hota, H.A. Patel und A.J. Carty, J. Organomet. Chem., 32 (1971) C55; (c) H.A. Patel, A.J. Carty und N.K. Hota, J. Organomet. Chem., 50 (1973) 247.
- 3 P.H. Bird und A.R. Fraser, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1970) 681.
- 4 (a) H. Hartmann, Angew. Chem., 73 (1961) 173; (b) W. Chodkiewicz, P. Cadiot und A. Willemart, Compt. Rend., 250 (1960) 866.
- 5 Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle wurden durch Abkühlen einer n-Pentan/Toluol-Lösung von III auf -20 °C gewonnen. III kristallisiert in der Raumgruppe C2/c mit den Gitterkonstanten a 2460(1), b 1932(1), c 1390.6(6) pm, β 94.16(4) °; V 6591(6)·10⁶ pm³; Z = 4.

Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer R3 der Fa. Nicolet wurden im Bereich $2.5 \le 2\theta \le$ 56° 3224 Reflexe, $I \ge 2\sigma$ gemessen (μ -Mo- K_{α} : 8.3 cm⁻¹; Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ nm; ω -scan mit $2.4 \le \dot{\omega} \le 29.3$ min⁻¹ und $\Delta \omega = 1^{\circ}$).

Die Lösung und Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELXTL-PLUS (G. Sheldrick, Universität Göttingen) führte auf der Basis von 3224 unabhängigen Reflexen $I \ge 2\sigma$ zu $R_1 = 0.076$ und $R_2 = 0.069$.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53656, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 6 (a) A.B. Anderson, Inorg. Chem., 15 (1976) 2598; (b) R.S. Dickson und P.J. Fraser, Adv. Organomet. Chem., 12 (1974) 323; (c) P.W. Sutton und L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 261.
- 7 J.A. Ibers, J. Organomet. Chem., 14 (1968) 423.
- 8 H. Lang und L. Zsolnai, Publikation in Vorbereitung.
- 9 (a) A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi und L. Markŏ, J. Organomet. Chem., 216 (1981) 105; (b) A. Vizi-Orosz, J. Organomet. Chem., 111 (1976) 61; (c) L. Markŏ, Inorg. Chim. Acta, 14 (1975) L39.