

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

## Zum Koordinationsverhalten von Tris-phenylethynyl-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  $\{(H_5C_6C\equiv C)_2P[(\eta^2-C\equiv CC_6H_5)Co_2(CO)_5]\}_2$  (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  $\{(H_5C_6C\equiv C)_2P[(\eta^2-C\equiv CC_6H_5)Co_2(CO)_5]\}_2$  (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 Phenylethynyl-Liganden machen III zu einem interessanten Molekül für weitere Untersuchungen.

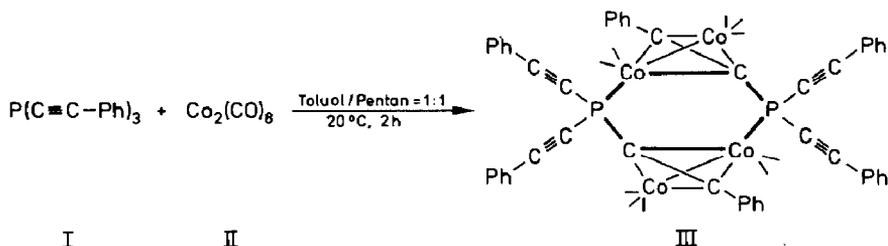
---

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 Alkynylphosphanen bzw. Alkynylarsanen 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 Trisphenylethynyl-phosphan [4] (I) mit Dicobaltoctacarbonyl (II).



$\{(\text{H}_5\text{C}_6\text{C}\equiv\text{C})_2\text{P}[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Co}_2(\text{CO})_5]\}_2$  (III) entsteht in 85%-iger Ausbeute bei der Reaktion von  $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3$  (I) mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (II) in einem Lösungsmittelgemisch Toluol/Pentan (1/1) bei  $20^\circ\text{C}$ .

III stellt einen metallisch glänzenden Festkörper dar, der sich in n-Pentan, besser in Toluol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit tieferer 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  $\nu(\text{CO})$ -Bereich sieben Banden auf. Die  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung der freien Phenylethynyleinheiten wird als schwache Absorption bei  $2170\text{ cm}^{-1}$  beobachtet; die der  $\eta^2$ -gebundenen Alkynylliganden bei  $1556\text{ cm}^{-1}$ , was auf eine beträchtliche Abnahme der Bindungsordnung der C–C-Bindung hindeutet.

Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weist auf das Vorliegen von sowohl unkomplexierten als auch side-on gebundenen Alkynyleinheiten (81.9, 84.5, 98.6 und  $108.2\text{ ppm}$ ; exp. Teil) hin. Die Carbonylgruppen des  $\text{Co}_2(\text{CO})_5$ -Fragments zeigen zwei breite Resonanzsignale bei  $200.4$  bzw.  $202.5\text{ ppm}$ .

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für  $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3$  (I) ein Singulett bei  $-85.1\text{ ppm}$ ; für III wird ein im Vergleich zu I tieffeldverschobenes Signal bei  $10.6\text{ ppm}$  gefunden, welches auf komplexgebundenes  $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3$  hindeutet.

Die Ausbildung eines  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{C}_2$ -Ringes für III wird durch die Röntgenstrukturanalyse eindeutig belegt (Fig. 1; exp. Teil [5\*]). III besitzt kristallographische  $\text{C}_2$ -Symmetrie; die durch die  $\text{C}_2$ -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 Phenylethynylliganden in  $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3$  ist side-on an ein  $\text{Co}_2(\text{CO})_5$ -Metallfragment gebunden und das Phosphoratom des gleichen Liganden bildet eine koordinative Bindung zu einem Cobaltatom der benachbarten  $\text{Co}_2(\text{CO})_5$ -Einheit unter Bildung eines  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{C}_2$ -6-Ringes (Fig. 1) aus. Eine Gegenüberstellung der Bindungsabstände der freien Phenylethynyl- (C(14)–C(15); C(14a)–C(15a); C(22)–C(23); C(22a)–C(23a) Fig. 1) und der  $\eta^2$ - $\pi$ -gebundenen Alkynylfragmente (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.



abstand in  $\{[(^n\text{Bu})_3\text{P}]\text{Co}(\text{CO})_3\}_2$  [7] und weist  $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3$  ähnliche Donoreigenschaften wie  $\text{P}(^n\text{C}_4\text{H}_9)_3$  zu.

Der Co–Co-Abstand sowie die Co–C<sub>(CO)</sub>-Bindungslängen entsprechen üblichen Werten [2,6,7].

Die Bildung von III aus I und II kann über die Annahme einer intermediär gebildeten  $\eta^2$ -side-on koordinierten Phenylethynyl-Einheit an ein  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment, wie sie in  $(\text{H}_5\text{C}_6\text{C}\equiv\text{C})_2\text{P}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Co}_2(\text{CO})_6]$  (IV) (Schema 1) vorliegt und nachfolgender CO-Eliminierung unter Ausbildung eines  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{C}_2$ -6-Ringsystems gedeutet werden.

Verbindungen vom Typ IV, in denen eine der beiden Alkynyl-Einheiten durch einen Alkyl- bzw. Arylrest ersetzt ist, konnten für  $(\text{R})\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^i\text{C}_4\text{H}_9$ ) isoliert werden [8]. Die Umsetzung von  $\text{As}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$  [3] bzw.  $\text{As}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3$  [8] mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  unter Bildung der monomeren Komplexe  $\text{As}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_3$  [3] bzw.  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_n\text{As}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Co}_2(\text{CO})_6]_{3-n}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) [8] macht die Sequenz  $\text{I} \rightarrow \{\text{IV}\} \rightarrow \text{III}$  plausibel, ebenso wie die Beobachtung von Markö et al. an der dreikernigen Verbindung  $[\text{Co}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-P})]_3$ , in der im trimeren Molekül jede der drei  $\text{Co}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-P})$ -Baupropen mit der Nachbareinheit eine koordinative Bindung über den  $\mu_3$ -Brückenphosphor aufbaut [9].

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

### Darstellung von I

10 g (72.82 mmol)  $\text{PCl}_3$  gelöst in 50 ml THF läßt man langsam zu einer auf  $-15^\circ\text{C}$  abgekühlten Lösung von 45 g (0.219 mol)  $\text{BrMgC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  bzw. 24.5 g (0.22 mol)  $\text{LiC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  in 200 ml THF tropfen. Nach beendeter Addition entfernt man des Kältebad und rührt bei  $20^\circ\text{C}$  2 h nach. Nach erneutem Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  werden langsam 100 ml einer 10%-igen wässrigen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung zugegeben. Nach Abtrennen der wässrigen Phase und Ausschütteln der organischen mit 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wird diese mit 300 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt und das THF durch wiederholtes Extrahieren mit  $\text{H}_2\text{O}$  herausgewaschen. Die so erhaltene Etherphase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und nach Abkondensieren des  $\text{Et}_2\text{O}$  am Hochvak. kristallisiert man dann aus  $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Pentan}$  bei  $-20^\circ\text{C}$  um.  $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3$  (I) wird in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeute: 22.4 g (92% bez. auf eingesetztes  $\text{PCl}_3$ ).

Schmp.:  $92^\circ\text{C}$  ([4]:  $91\text{--}92^\circ\text{C}$ ). IR (n-Pentan, NaCl):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ :  $2169\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ): 7.3–7.45(M, 10H), 7.55–7.7(M, 5H) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ):  $-85.1(\text{S}, 1\text{P})$  ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ):  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ : 82.3(S, 3C), 109.5(D, 3C,  $J(\text{PC}) 18.0$  Hz);  $\text{C}_6\text{H}_5$ :  $^i\text{C}$ : 125.3(S, 3C),  $^{o,m,p}\text{C}$ : 132.5, 133.6, 135.7(S, 15C) ppm.

### Darstellung von III

Zu 1.00 g (2.99 mmol)  $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3$  (I) [4] gelöst in einem Lösungsmittelgemisch von 150 ml Toluol/n-Pentan (1/1) wird tropfenweise bei  $20^\circ\text{C}$  1.00 g (2.92 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (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  $20^\circ\text{C}$  2 h nachrühren, entfernt alle

flüchtigen Bestandteile am Hochvak., nimmt den dunkelgefärbten, kristallinen Rückstand in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und zieht das Rohprodukt bis zur Rieselfähigkeit auf 10 ml Kieselgel auf. Anschließende Tieftemperaturchromatographie ( $-20^\circ\text{C}$ ;  $2.5 \times 30$  cm; Kieselgel; n-Pentan) ergibt mit n-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (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  $-20^\circ\text{C}$  analytisch-reines III in Form dunkelrot gefärbter Kristalle isolieren kann.

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

Gef.: C, 58.45; H, 2.69;  $\text{C}_{58}\text{H}_{30}\text{Co}_4\text{O}_{10}\text{P}_2$  (1184.56) ber.: C, 58.81; H, 2.55%. Schmp.:  $137^\circ\text{C}$  (Zers). IR (n-Pentan; NaCl):  $\nu(\text{CO})$ : 2092vw, 2074w, 2061vs, 2028s, 2014m, 2006w, 1992vw  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ : 2170w, 1556w (Nujol-Verreibung, NaCl)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ): 6.6–8.4(M, 30H) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ): 10.6(S, 2P) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ;  $^1\text{H}$ -entkoppelt):  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ : 81.9(S), 84.5(S), 98.6(S), 108.2(S) [12C];  $\text{C}_6\text{H}_5$ : 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.
- (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.
- P.H. Bird und A.R. Fraser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 681.
- (a) H. Hartmann, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 173; (b) W. Chodkiewicz, P. Cadiot und A. Willemart, *Compt. Rend.*, 250 (1960) 866.
- Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle wurden durch Abkühlen einer n-Pentan/Toluol-Lösung von III auf  $-20^\circ\text{C}$  gewonnen. III kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  mit den Gitterkonstanten  $a$  2460(1),  $b$  1932(1),  $c$  1390.6(6) pm,  $\beta$  94.16(4)°;  $V$  6591(6)· $10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ .  
Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer R3 der Fa. Nicolet wurden im Bereich  $2.5 \leq 2\theta \leq 56^\circ$  3224 Reflexe,  $I \geq 2\sigma$  gemessen ( $\mu\text{-Mo-K}\alpha$ : 8.3  $\text{cm}^{-1}$ ; Graphitmonochromator,  $\lambda = 71.069$  nm;  $\omega$ -scan mit  $2.4 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$   $\text{min}^{-1}$  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  $I \geq 2\sigma$  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.
- (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.
- J.A. Ibers, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 423.
- H. Lang und L. Zsolnai, Publikation in Vorbereitung.
- (a) A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi und L. Markö, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 105; (b) A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 61; (c) L. Markö, *Inorg. Chim. Acta*, 14 (1975) L39.