

Synthese und Koordinationsverhalten von Di(1-phenyl-ethinyl)-Sulfan *

Mathias Herres, Olaf Walter und Heinrich Lang

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg (Deutschland)

Ralf Hosch und Josef Hahn

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Greinstrasse 6, D-50939 Köln (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Juni 1993)

Abstract

The synthesis of $S(C\equiv CPh)_2$ (**III**) is described. Compound **III** reacts with one equivalent octacarbonyldicobalt (**IV**) to yield $(PhC\equiv C)S[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]$ (**V**); with another equivalent of $Co_2(CO)_8$ (**IV**) the di-coordinated compound $S[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]_2$ (**VI**) is obtained. Complex **VI** may also be synthesized directly by reaction of **III** with two equivalents of $Co_2(CO)_8$ (**IV**). The identity of **III**, **V** and **VI** is documented by analytical and spectroscopic (IR, MS, 1H -, ^{13}C -NMR) data and $(PhC\equiv C)S[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]$ (**V**) additionally by X-ray analysis.

Zusammenfassung

Die Synthese von $S(C\equiv CPh)_2$ (**III**) wird beschrieben. **III** reagiert mit einem Äquivalent Dicobaltoctacarbonyl (**IV**) zu $(PhC\equiv C)S[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]$ (**V**); mit einem weiteren Äquivalent Co_2CO_8 (**IV**) wird $S[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]_2$ (**VI**) erhalten. **VI** kann auch durch direkte Umsetzung von **III** mit zwei Äquivalenten $Co_2(CO)_8$ (**IV**) dargestellt werden. Die Verbindungen **III**, **V** und **VI** wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (IR, MS, 1H -, ^{13}C -NMR) vollständig charakterisiert. Von $(PhC\equiv C)S[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]$ (**V**) wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Key words: Cobalt; Sulfur

1. Einleitung

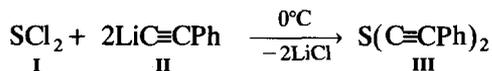
Vor kurzem haben wir über die Synthese und das Koordinationsverhalten von Alkynyl-substituierten Hauptgruppen-Element-Verbindungen berichtet, die als Zentralatom Silicium [1], Phosphor [2], Arsen [3] bzw. Selen [4] enthalten. Zwar wurde über das Koordinationsverhalten von Mono(alkynyl)-Sulfanen mit Dicisennecarbonyl [5,6] bzw. über die Darstellung von 1-Alkin-1-thiolato-Komplexen [7] berichtet, über die Reaktion von Di(alkynyl)-Sulfanen mit Metallcarbonyl-Verbindungen ist dagegen unseres Wissens noch nichts bekannt. Wir beschreiben hier die Umsetzung von Di(1-phenylethinyl)-Sulfan mit Dicobaltoctacarbonyl.

Correspondence to: Priv.-Doz. Dr. H. Lang.

* Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. E.O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

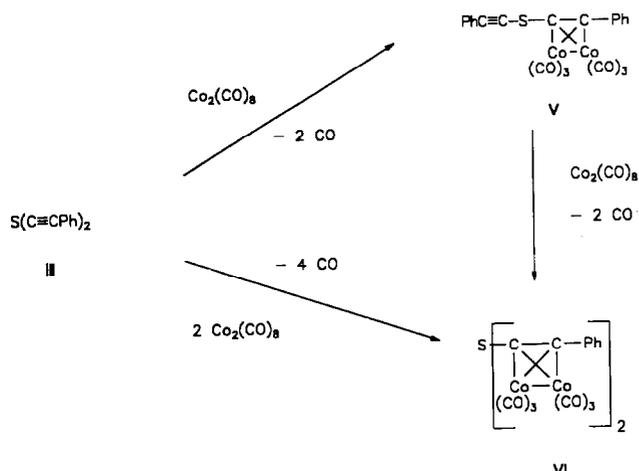
2. Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung von Di(1-phenylethinyl)-Sulfan (**III**) gelingt in einfacher Reaktion durch Umsetzung von SCl_2 (**I**) mit zwei Äquivalenten $LiC\equiv CPh$ (**II**) in Diethylether bei $0^\circ C$ in guter Ausbeute.



$S(C\equiv CPh)_2$ (**III**) reagiert mit äquimolaren Mengen Dicobaltoctacarbonyl (**IV**) in einem Lösungsmittelgemisch n-Pentan/Toluol (1:1) bei $25^\circ C$ selektiv unter side-on Koordination eines der beiden Phenylethinyl-Bausteine an " $Co_2(CO)_6$ " zu **V** (Schema 1).

Anschliessende Umsetzung von **V** mit weiterem $Co_2(CO)_8$ (**IV**) ergibt **VI**, in dem beide Phenylethinyl-Gruppen ein sterisch anspruchsvolles Dicobalta-Tetraeder-Fragment aufbauen. **VI** kann auch direkt durch



Schema 1. Umsetzung von $S(C\equiv CPh)_2$ (III) mit $Co_2(CO)_8$ (IV); Darstellung der Komplexe V und VI.

Reaktion von III mit zwei Äquivalenten $Co_2(CO)_8$ (IV) in guter Ausbeute dargestellt werden (Schema 1).

Die Komplexe V und VI sind die einzigen Reaktionsprodukte die mit Fließmitteln wie n-Pentan und Toluol an Kieselgel eluiert werden können. V und VI können aus den intensiv roten Lösungen kristallisiert werden. Die kristallinen Festkörper zeigen starken Oberflächenglanz und schmelzen bei $132^\circ C$ (V) bzw. $151^\circ C$ (VI) (Exp. Teil).

Die IR-Spektren von V und VI zeigen im CO-Streckschwingungsbereich das für $Co_2(CO)_6$ -Gruppen

typische Muster mit vier ν_{CO} -Banden im Bereich von 2100 bis 2000 cm^{-1} [1–4,8] (Exp. Teil). Die $\nu_{C\equiv C}$ -Schwingung der freien Phenylethynyl-Einheit in V wird als schwache Absorption bei 2156 cm^{-1} beobachtet; die $\nu_{C\equiv C}$ -Bande des π -gebundenen Phenylethynyl-Liganden ist dagegen durch die η^2 -side-on Koordination der $PhC\equiv C$ -Einheit an " $Co_2(CO)_6$ " nach 1591 cm^{-1} langwellig verschoben (Exp. Teil). In VI wird erwartungsgemäss nur eine Bande für die $\nu_{C\equiv C}$ -Schwingung bei 1592 cm^{-1} gefunden. Dies deutet auch hier auf eine Abnahme der Bindungsordnung der $C\equiv C$ Bindung durch die Koordination an ein Metallcarbonylfragment hin [1–4,8].

Die ^{13}C -NMR Spektren von V belegen sowohl das Vorliegen einer unkoordinierten als auch einer π -gebundenen Phenylethynyl-Einheit eindeutig (Exp. Teil). Es werden insgesamt vier Signale für die Alkynyl-Kohlenstoffatome im Bereich von 77 – 97 ppm gefunden (Exp. Teil). Für VI findet man dagegen nur zwei Resonanzsignale bei 91.2 und 97.5 ppm, die im Vergleich zu den freien Phenylethynyl-Einheiten in III bzw. V tieffeldverschoben sind. Diese Beobachtung ist typisch für den Wechsel von unkoordinierten Alkynyl-Einheiten zu side-on gebundenen Acetylen-Bausteinen [1–4] (Exp. Teil). Die Kohlenstoffatome der " $Co_2(CO)_6$ "-Fragmente treten bei ca. 200 ppm als breite Signale in Resonanz (Exp. Teil).

Der Bau der Komplexe V und VI wurde am Beispiel von V durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt (Abb. 1) [9].

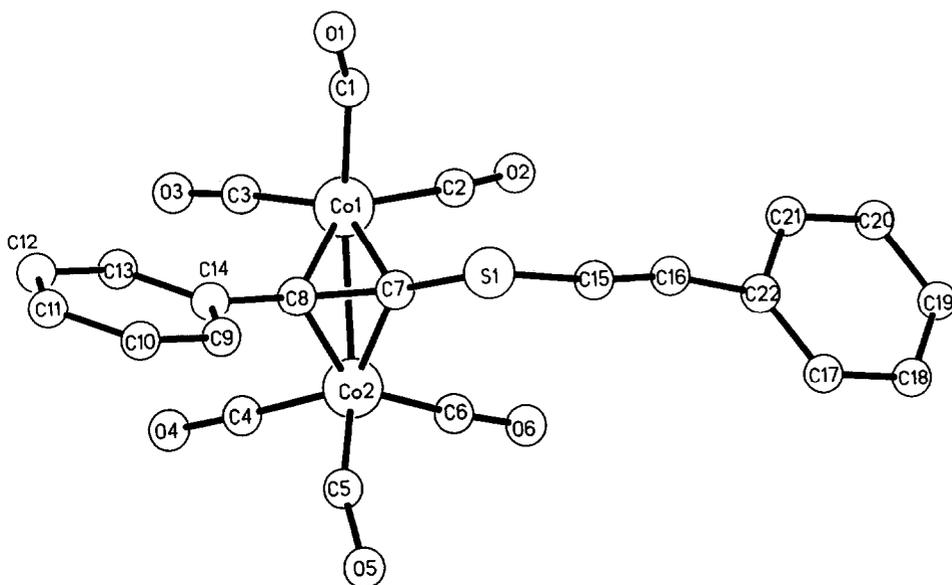


Abb. 1. Molekülstruktur von $(PhC\equiv C)S[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]$ (V) im Kristall [9]. In Klammern: Standardabweichungen der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^\circ$): $Co(1)-Co(2)$ 246.7(3), $S(1)-C(7)$ 176(1), $S(1)-C(15)$ 169(1), $C(7)-C(8)$ 133(1), $C(15)-C(16)$ 120(2), $C(8)-C(14)$ 167(1), $C(16)-C(22)$ 145(2); $S(1)-C(7)-C(8)$ 136.4(8), $S(1)-C(15)-C(16)$ 173(2), $C(7)-S(1)-C(15)$ 101.8(5), $C(15)-C(16)-C(22)$ 168(2), $C(7)-C(8)-C(14)$ 143(1).

In **V** ist eine der beiden Phenylethynyl-Einheiten des Di(1-phenylethynyl)-Sulfans **III** side-on an ein "Co₂(CO)₆"-Komplexfragment gebunden (Abb. 1). Eine Gegenüberstellung der Bindungsabstände des freien PhC≡C-Liganden (C(15)–C(16), Abb. 1) und des Metall-koordinierten Alkynyl-Bausteins [C(7)–C(8), Abb. 1] zeigt eine Bindungsaufweitung der C≡C-Bindung von 120 auf 133 pm (Abb. 1). Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Werten, die für andere π-gebundene Alkynyl-Liganden gefunden wurden [1–4]. Der S–C(7) Abstand beträgt 176 pm (Abb. 1) und entspricht damit einer normalen S–C-Einfachbindungslänge [10]; für das unkoordinierte Phenylethynyl wird dagegen eine signifikant kürzere Bindungslänge [S–C(15), 169 pm] beobachtet (Abb. 1). Eine Erklärung dafür ist in einer möglichen Konjugation des sp-Bindungssystems mit dem Schwefel gegeben. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei Systemen der Art (PhC≡C)_nAs[(η²-C≡CPh)Co₂(CO)₆]_{3–n} (n = 1, 2) [3] und (PhC≡C)₂(2, 4, 6-^tBu₃C₆H₂O)P=ML_n (ML_n = 15-Elektronen Komplexfragment) [11] gemacht. Der Co(1)–Co(2)-Abstand entspricht mit 246.7 pm üblichen Werten [1–4, 8a, 11, 12].

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂ als Schutzgas in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

3.1. Synthese von S(C≡CPh)₂ (**III**) [13]

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Di(1-Alkynyl)-Sulfanen [13] wurde für S(C≡CPh)₂ (**III**) eine Synthesemethode erarbeitet, die es gestattet **III** als polymerfreie und kristalline Substanz in 98–99%iger Reinheit darzustellen: Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 1.24 g (12 mmol) SCl₂ in 100 ml Ether tropft man unter kräftigem Rühren innerhalb von 30 Min. zwei Äquivalente LiC≡CPh [14] in Hexan/Ether. Man rührt noch 15 Min. bei 0°C, lässt dann unter Rühren auf 25°C auftauen und dekantiert nach Absetzen des ausgefallenen Lithiumchlorids die überstehende Reaktionslösung. Die erhaltene Reaktionslösung versetzt man anschließend mit 2–3 Spatelspitzen Aktivkohle und erwärmt 5 Min. zum Sieden. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Es verbleibt ein beige gelbes Öl, das bei 25°C langsam kristallisiert. Chromatographie an Kieselgel ergibt mit Hexan/Benzol (4 : 1) eine schwachgelbe Zone, aus der **III** isoliert werden kann.

3.1.1. Ausbeute: 2.13 g (76% bezogen auf eingesetztes I)

Schmp.: 37–38°C. IR [Film, CsI]: ν(C≡C) 2180 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 200.13 MHz): 7.4–7.6 (m, 10 H, Ph).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 50.323 MHz): 71.9 (s, 2 C, C≡C–S), 94.6 (s, 2 C, C≡C–Ph), 122.0 (s, 2 C, ¹C/Ph), 128.2 (s, 4 C, Ph), 128.9 (s, 2 C, ^pC/Ph), 131.8 (s, 4 C, Ph). EI-MS [*m/e* (rel. Intens. in %)]: M⁺ 234 (100), M⁺ – S 202 (5).

3.2. Synthese von (PhC≡C)S[(η²-C≡CPh)Co₂(CO)₆] (**V**)

300 mg (1.28 mmol) S(C≡CPh)₂ (**III**) werden in 50 ml *n*-Pentan/Toluol (1 : 1) gelöst. Dazu werden bei 25°C tropfenweise 440 mg (1.28 mmol) Co₂(CO)₈ (**IV**) in 30 ml *n*-Pentan/Toluol (1 : 1) addiert. Es wird heftige CO-Entwicklung beobachtet und die Reaktionslösung färbt sich tiefrot. Nach 1 h Rühren bei 25°C entfernt man alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum und filtriert mit *n*-Pentan durch Kieselgur (2.5 × 5 cm²). Umkristallisation aus wenig *n*-Pentan bei –30°C ergibt **V**.

3.2.1. Ausbeute: 520 mg (78% bezogen auf eingesetztes **III**)

Analyse: Gef.: C, 50.74; H, 2.00; C₂₂H₁₀Co₂O₆S (520.25) ber.: C, 50.79; H, 1.94%. Schmp. 132°C (Zers.). IR [*n*-Pentan, CaF₂]: ν(C≡C) 2165w cm⁻¹; ν(CO) 2097m, 2092s, 2059vs, 2031s cm⁻¹; ν(C≡C) 1591w⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 200.13 MHz): 7.50 (m, 10H, Ph). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 50.323 MHz): 77.1 (s, 1 C, C≡C), 92.6 (s, 1 C, C≡C/Co), 93.2 (s, 1 C, C≡C), 97.0 (s, 1 C, C≡C/Co), 122.7 (s, 1 C, ¹C/Ph), 128.4 (s, 2 C, Ph), 128.7 (s, 2 C, Ph), 128.9 (s, 2 C, Ph), 129.2 (s, 2 C, Ph), 131.5 (s, 2 C, Ph), 137.1 (s, ¹C/Ph, 1 C), 198.6 (s, 6 C, CO). EI-MS [*m/e* (rel. Intens. in%)]: M⁺ 520(4), M⁺ – CO 492(12), M⁺ – 2CO 464(5), M⁺ – 3CO 436(14), M⁺ – 4CO 408(20), M⁺ – 5CO 380 (10), M⁺ – 6CO 352(100).

3.3. Synthese von S[(η²-C≡CPh)Co₂(CO)₆]₂ (**VI**)

Zu 200 mg (0.85 mmol) S(C≡CPh)₂ (**III**) in 50 ml *n*-Pentan/Toluol (1 : 1) werden bei 25°C tropfenweise 590 mg (1.73 mmol) Co₂(CO)₈ (**IV**) in 30 ml *n*-Pentan/Toluol (1 : 1) gegeben. Nach Reaktionsführung und Aufarbeitung analog zu 3.2. können 570 mg (83% bezogen auf eingesetztes **III**) **VI** isoliert werden.

Gef.: C, 41.93; H, 1.36; C₂₈H₁₀Co₄O₁₂S (806.17) ber.: C, 41.71; H, 1.25%. Schmp.: 151°C. IR [CH₂Cl₂, CaF₂]: ν(CO) 2100m, 2087m, 2067vs, 2031s cm⁻¹; ν(C≡C) 1592w cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 200.13 MHz): 7.56 (m, 10 H, Ph). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 50.323 MHz): 91.2 (s, 2 C, C≡C), 97.4 (s, 2 C, C≡C), 128.3 (s, 2 C, Ph), 128.7 (s, 4 C, Ph), 129.1 (s, 4 C, Ph), 138.1 (s, 2 C, Ph), 198.6 (s, 12 C, CO). FD-MS [*m/e*]: 805 M⁺.

3.4. Darstellung von **VI** aus **V**

200 mg (0.38 mmol) (PhC≡C)S[(η²-C≡CPh)Co₂(CO)₆] (**V**) werden in 50 ml *n*-Pentan/Toluol (1 : 1)

bei 25°C vorgelegt und dazu tropfenweise 145 mg (0.42 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (IV) in 30 ml n-Pentan/Toluol (1:1) gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 2 h erfolgt analoge Aufarbeitung zu 3.2. Die analytischen und spektroskopischen Daten von VI sind unter 3.3. aufgeführt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar.

Literatur

- 1 z.B. (a) H. Lang, U. Lay und M. Weinmann, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) 265 und dort zit. Lit; (b) U. Lay und H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 79.
- 2 (a) H. Lang und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 259; (b) H. Lang und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 131; (c) H.A. Patel, A.J. Carty und N.K. Hota, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) 247; (d) N.K. Hota, H.A. Patel und A.J. Carty, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) C55.
- 3 (a) P.H. Bird und A.R. Fraser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 681; (b) H. Lang und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1529.
- 4 H. Lang, H. Keller, W. Imhof und S. Martin, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 417.
- 5 z.B. (a) D. Seyferth und G.B. Womack, *Organometallics*, 5 (1986) 2360; (b) D. Seyferth und J.B. Hoke, *Organometallics*, 7 (1988) 524.
- 6 (a) S. Jeannin, Y. Jeannin, F. Robert und C. Rosenberger, *C.R. Acad. Sc.*, 314 (1992) 1165; C. Rosenberger, *Dissertation*, Université Pierre et Marie Curie, 1993.
- 7 W. Weigand, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 1333 und dort zit. Lit.
- 8 (a) R.S. Dickson und P.J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 323 und dort zit. Lit; (b) A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi und L. Markò, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 105.
- 9 Röntgenstrukturdaten von V: Einkristalle von V wurden durch Abkühlen einer n-Pentan/Toluol-Lösung von V auf -30°C erhalten. V kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$; a 99.49 (4), b 101.0 (3), c 219 (2) pm; V $2201.9(3) \times 10^6$ pm³; $Z = 4$. Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 213 K im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$, 1907 Reflexe gemessen [$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 8.3 cm⁻¹; Graphitmonochromator, λ 71.069 pm; ω -scan mit $2.8 \leq \omega \leq 29.3^\circ$ min⁻¹ und $\Delta\omega = 0.75^\circ$]; $d_{\text{ber}} = 1.569$ g cm⁻³. Lösungsmethode (Programmsystem: SHELXTL-PLUS [15]: Direkte Methoden. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 1506 unabhängigen Reflexen [$I \geq 2\sigma(I)$] zu $R = 0.064$ und $R_w = 0.057$ (verfeinerte Parameter: 214). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57348, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 10 Th. Fässler und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 376 (1990) 367.
- 11 H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 389 (1990) 325.
- 12 (a) A.B. Anderson, *Inorg. Chem.*, 15 (1979) 2598; (b) J.A. Ibers, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1968) 423; (c) P.W. Sutton und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 261.
- 13 W. Verboom, M. Schoufs, J. Meijer, H.D. Verkruijsse und L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 97 (1978) 245.
- 14 V. Jäger, in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Band V/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977, 363.
- 15 G.M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Universität Göttingen, 1988.