

HAUPTGRUPPENELEMENTE IN CARBONYLMETALLCLUSTERN

II *. OKTAEDRISCHE TETRACOBALT-CLUSTER MIT μ_4 -PR UND μ_4 -S ALS HETEROBAUSTEINEN

EKKEHARD LINDNER*, GERHARD A. WEISS, WOLFGANG HILLER und RIAD FAWZI

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. April 1986)

Summary

The cobalt clusters $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PR})\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4}$) for which catalytic activity can be expected, are obtained from the thioxophosphoranes $\text{RP}(\text{S})\text{Cl}_2$ and $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in ether with cleavage of the $\text{P}=\text{S}$ bond. The compound with $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4}$, crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $Z = 4$.

Zusammenfassung

Die Cobalt-Cluster $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PR})\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4}$), von denen katalytische Aktivität erwartet werden kann, erhält man aus den Thioxophosphoranen $\text{RP}(\text{S})\text{Cl}_2$ und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Ether unter Spaltung der $\text{P}=\text{S}$ -Bindung. Die Verbindung mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$.

Einleitung

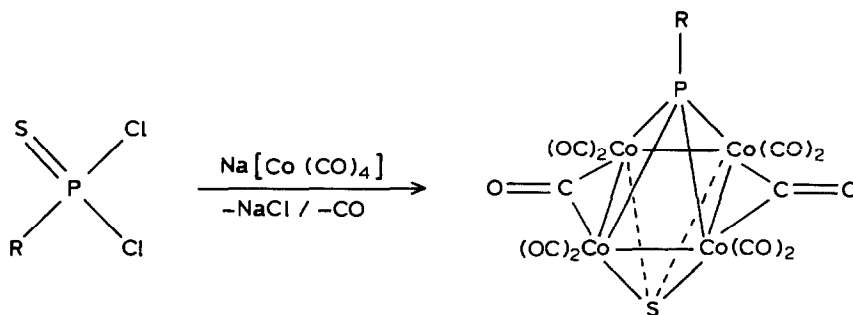
Lösliche, mehrkernige Cluster sind als homogene Katalysatoren und Modellsubstanzen für die Katalyse an Metalloberflächen von zunehmendem Interesse. Eine wichtige Voraussetzung dafür ist die Tatsache, dass die Metallcluster während des Katalysezyklus nicht zu monomeren Spezies abgebaut werden. Kürzlich konnten wir mehrfach zeigen, dass sich die $\text{P}=\text{S}$ -Funktion in zahlreichen Reaktionen wie ein Heteroalkin verhält [2]. Mit verschiedenen Carbonyleisen-Komplexen wird die $\text{P}=\text{S}$ -Bindung unter Bildung gemischter, S- und P-haltiger Eisencarbonylcluster gespalten. Eine derartige Bindungsspaltung wird auch bei Alkinen beobachtet, wobei zwei- bis vierkernige Dialkyldinkomplexe entstehen [3]. Zu den Beispielen,

* Für I. Mitteilung siehe Lit. 1.

bei denen Metallcluster in der Katalyse nicht fragmentiert werden, gehört die Verbindung $(\mu_4\text{-PPh})_2\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ [4,5]. Sie diente bereits mehrmals als ausgezeichnete Hydroformylierungs- [6], CO-Hydrierungs- und Homologisierungskatalysator [7]. Aus diesem Grund lag es nahe, Syntheseveruche für die noch unbekannt, gemischten Cluster $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PR})\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ zu unternehmen, von denen ebenso katalytische Eigenschaften zu erwarten sind.

Resultate und Diskussion

Bei Abfangreaktionen von Thioxophosphanen mit Carbonylverbindungen von Metallen der VI. und VII. Nebengruppe bleibt die P=S-Einheit in der Regel intakt [8]. Dagegen wird diese Bindung bei der Einwirkung entsprechender Derivate mit Metallen der VIII. Nebengruppe glatt gespalten [1,9], womit sich diese Methode zur gezielten Darstellung P- und S-haltiger Cluster eignet. Dieses Verhalten beobachtet man auch bei der Umsetzung der Thioxophosphorane $\text{RP}(\text{S})\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4}$) mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Ether bei 20°C . In beiden Fällen entstehen die bisher noch unbekannt, thermisch stabilen, vierfach schwefel- und phosphorverbrückten Cobaltcluster $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PR})\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$:



($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4}$)

Die dunkelbraunen Kristalle lösen sich in polaren organischen Solventien leicht, in weniger polaren Mitteln dagegen nur mässig. An der Luft lassen sich beide Verbindungen nur in kristalliner Form ohne merkliche Zersetzung aufbewahren. Die unterschiedlichen Substituenten am Phosphor wirken sich auf die Eigenschaften der Cluster nur geringfügig aus. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus den Felddesorptions-Massenspektren, welche jeweils den Molekülpeak zeigen. Die Methylverbindung liefert auch ein elektronenstossinduziertes Massenspektrum. Neben dem Molekülpeak erkennt man die schrittweise Eliminierung aller zehn CO-Moleküle bis zum $[(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PCH}_3)\text{Co}_4]^+$ -Skelett. Das Bruchstück $[\text{Co}_2\text{P}]^+$ wird als kleinstes noch zuzuordnendes Fragment nachgewiesen.

Im 5μ -Bereich der IR-Spektren (n-Hexan) der Cluster treten sechs meist gut aufgelöste CO-Absorptionen auf. Charakteristisch für die verbrückenden CO-Liganden ist eine Bande unterhalb 1900 cm^{-1} .

In einer früheren Arbeit [4] wurde berichtet, dass $(\mu_4\text{-PPh})_2\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3) durch ein Signal bei $\delta -251.1$ ppm charakterisiert ist. Die hier beschriebenen P- und S-haltigen Cluster zeigen dagegen Singulets bei $\delta 111.4$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) und 118.0 ppm ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4}$) (in THF,

– 70°C). Die unterschiedlichen Einstellungsmöglichkeiten des 4-Methoxyphenyl-substituenten im Kristall werden in Lösung durch die freie Drehbarkeit der P–C-Bindung aufgehoben. Wegen der Diskrepanz der Messergebnisse ist aus Vergleichsgründen auch von $(\mu_4\text{-PPh})_2\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen worden. In Übereinstimmung mit den gemischten Clustern und im Gegensatz zu Literaturdaten [4] tritt der ^{31}P -Kern bei δ 130.0 ppm (in THF, – 70°C) in Resonanz.

Die Röntgenstrukturanalyse von $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4})\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ weist eine weitgehende Ähnlichkeit mit $(\mu_4\text{-E})_2\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ (E = PPh [4], S [10]) auf. In allen drei Fällen überbrücken μ_4 -Liganden symmetrisch das aus den Cobaltatomen gebildete Viereck (vgl. Fig. 1). Dahl et al. konnten zeigen [4], dass die Wechselwirkung der μ_4 -Liganden untereinander die Länge der Metall–Metall-Bindungen beeinflusst. Mit einem P–P-Kontakt von 254 pm bewirken die $(\mu_4\text{-PPh})$ -Reste eine geringfügige Ausdehnung des Vierecks, während die $(\mu_4\text{-S})$ -Liganden mit einem S–S-Abstand von 274 pm eher eine kontrahierende Wirkung ausüben. Dieser Trend macht sich durch vergrößerte Co–P–Co- und verkleinerte Co–S–Co-Winkel bemerkbar, wobei der Einfluss auf die Metall–Phosphor- und –Schwefel-Abstände gering ist. Mit einer P–S-Entfernung von 264 pm lässt sich $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PR})\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ als echtes Zwischenglied betrachten. In Tab. 1 sind die wichtigsten Abstände und Winkel der drei Cluster vergleichend einander gegenübergestellt, wobei innerhalb der Reihe eine schrittweise Veränderung der Parameter feststellbar ist. Bei den symmetrieunabhängigen Molekülen A und B im Kristall von $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4})\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ sind verschiedene Orientierungen der Organylgruppen erkennbar (vgl. Fig. 1), bei der die Ausrichtung der Anisylgruppen parallel zu den Metall–Metall-Bindungen erfolgt. Dieses Isomeriephänomen ist auch bei anderen Clustern beobachtet worden [11]. Die Bindungsabstände und Winkel der Moleküle A und B finden sich in Tab. 2.

TABELLE 1

VERGLEICH DER WICHTIGSTEN ATOMABSTÄNDE ^a (pm) UND WINKEL ^a (°) IN DEN CLUSTERN $\text{E}_2\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ [$\text{E}_2 = (\mu_4\text{-PPh})_2(\text{P}_2)$ [4], $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4})$ (S,P), $(\mu_4\text{-S})_2$ (S_2) [10]]

Abstände, Winkel	P_2	S,P	S_2
Co–Co (CO-verbrückt)	252.0	250.6	248.0
Co–Co (nicht verbrückt)	269.8	266.2	259.8
E ··· E	253.7	264.3	274
Co–P	224.0	223.4	
Co–S		227.2	225.8
Co–P–Co (CO-verbrückt)	68.5	68.2	
Co–P–Co (nicht verbrückt)	74.1	73.1	
Co–S–Co (CO-verbrückt)		66.7	66.6
Co–S–Co (nicht verbrückt)		71.5	70.2

^a Mittelwert der Bindungslängen und Winkel.

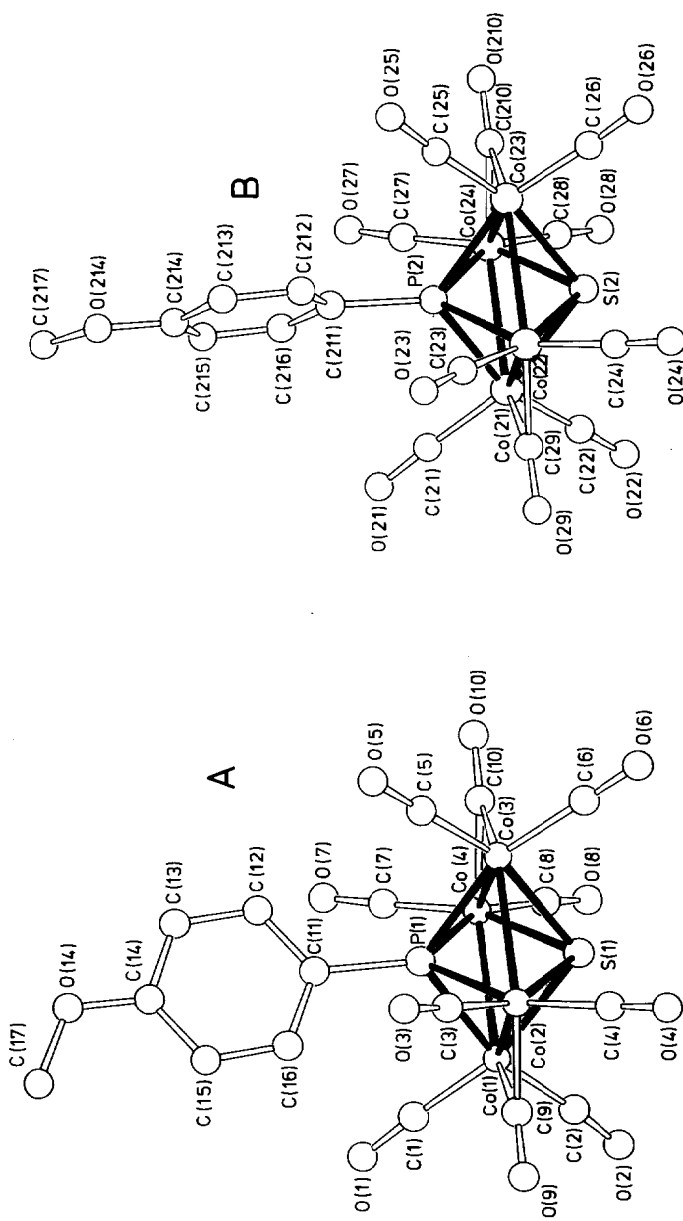


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4})\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ (Molekül A links, Molekül B rechts).

TABELLE 2

ATOMABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) VON $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4})\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

<i>Molekül A</i>					
Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Co(1)–Co(2)	250.6(1)	Co(2)–C(3)	179.3(4)	C(7)–O(7)	113.9(6)
Co(1)–Co(4)	267.3(1)	Co(2)–C(4)	180.9(5)	C(8)–O(8)	112.9(5)
Co(2)–Co(3)	264.3(1)	Co(2)–C(9)	194.3(4)	C(9)–O(9)	115.1(5)
Co(3)–Co(4)	250.5(1)	Co(3)–C(5)	179.1(4)	C(10)–O(10)	115.4(5)
Co(1)–S(1)	227.1(1)	Co(3)–C(6)	181.2(4)	P(1)–C(11)	179.4(4)
Co(2)–S(1)	227.9(1)	Co(3)–C(10)	194.0(4)	C(11)–C(12)	139.3(6)
Co(3)–S(1)	228.1(1)	Co(4)–C(7)	178.2(5)	C(11)–C(16)	138.3(5)
Co(4)–S(1)	228.9(1)	Co(4)–C(8)	181.2(4)	C(12)–C(13)	138.0(6)
Co(1)–P(1)	223.0(1)	Co(4)–C(10)	194.8(4)	C(13)–C(14)	139.0(6)
Co(2)–P(1)	223.1(1)	C(1)–O(1)	113.9(6)	C(14)–C(15)	137.8(6)
Co(3)–P(1)	222.6(1)	C(2)–O(2)	112.9(5)	C(15)–C(16)	138.4(6)
Co(4)–P(1)	222.0(1)	C(3)–O(3)	112.6(5)	C(14)–O(14)	136.7(5)
Co(1)–C(1)	178.6(4)	C(4)–O(4)	113.5(6)	C(17)–O(14)	142.7(6)
Co(1)–C(2)	182.2(4)	C(5)–O(5)	113.0(5)	S(1)···P(1)	263.9(1)
Co(1)–C(9)	196.0(4)	C(6)–O(6)	113.3(6)		
Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Co(4)–Co(1)–Co(2)	89.8(1)	Co(1)–Co(2)–C(3)	126.9(2)	S(1)–Co(1)–C(1)	161.9(1)
Co(1)–Co(2)–Co(3)	90.2(1)	Co(1)–Co(2)–C(4)	125.2(2)	S(1)–Co(1)–C(2)	93.4(1)
Co(2)–Co(3)–Co(4)	90.5(1)	Co(1)–Co(2)–C(9)	50.3(1)	S(1)–Co(2)–C(3)	158.6(2)
Co(3)–Co(4)–Co(1)	89.6(1)	Co(1)–Co(4)–C(7)	109.8(1)	S(1)–Co(2)–C(4)	93.0(1)
Co(2)–Co(1)–S(1)	56.7(1)	Co(1)–Co(4)–C(8)	106.0(1)	S(1)–Co(3)–C(5)	160.2(1)
Co(2)–Co(1)–P(1)	55.9(1)	Co(1)–C(1)–O(1)	176.4(4)	S(1)–Co(3)–C(6)	92.2(1)
Co(4)–Co(1)–S(1)	54.4(1)	Co(1)–C(2)–O(2)	176.2(4)	S(1)–Co(4)–C(7)	162.6(1)
Co(4)–Co(1)–P(1)	52.9(1)	Co(1)–C(9)–O(9)	139.3(4)	S(1)–Co(4)–C(8)	92.3(2)
Co(1)–Co(2)–S(1)	56.4(1)	Co(2)–Co(1)–C(1)	126.8(1)	P(1)–Co(1)–C(1)	95.4(1)
Co(1)–Co(2)–P(1)	55.8(1)	Co(2)–Co(1)–C(2)	125.0(1)	P(1)–Co(1)–C(2)	161.7(1)
Co(3)–Co(2)–S(1)	54.6(1)	Co(2)–Co(1)–C(9)	49.8(1)	P(1)–Co(2)–C(3)	93.0(2)
Co(3)–Co(2)–P(1)	53.6(1)	Co(2)–Co(3)–C(5)	106.3(1)	P(1)–Co(2)–C(4)	160.8(1)
Co(2)–Co(3)–S(1)	54.6(1)	Co(2)–Co(3)–C(6)	105.8(1)	P(1)–Co(3)–C(5)	93.1(1)
Co(2)–Co(3)–P(1)	53.7(1)	Co(2)–C(3)–O(3)	177.4(4)	P(1)–Co(3)–C(6)	158.8(1)
Co(4)–Co(3)–S(1)	56.9(1)	Co(2)–C(4)–O(4)	176.9(4)	P(1)–Co(4)–C(7)	94.1(1)
Co(4)–Co(3)–P(1)	55.6(1)	Co(2)–C(9)–O(9)	140.8(4)	P(1)–Co(4)–C(8)	158.6(1)
P(1)–Co(1)–S(1)	71.8(1)	Co(3)–Co(2)–C(3)	126.9(2)	Co(1)–P(1)–C(11)	123.5(1)
P(1)–Co(2)–S(1)	71.6(1)	Co(3)–Co(2)–C(4)	125.2(2)	Co(2)–P(1)–C(11)	122.8(1)
P(1)–Co(3)–S(1)	71.7(1)	Co(3)–Co(4)–C(7)	123.7(2)	Co(3)–P(1)–C(11)	126.5(1)
P(1)–Co(4)–S(1)	71.6(1)	Co(3)–Co(4)–C(8)	126.7(2)	Co(4)–P(1)–C(11)	126.8(1)
Co(1)–S(1)–Co(2)	66.8(1)	Co(3)–Co(4)–C(10)	49.7(1)	P(1)–C(11)–C(12)	124.0(3)
Co(2)–S(1)–Co(3)	70.8(1)	Co(3)–C(5)–O(5)	178.4(4)	P(1)–C(11)–C(16)	117.3(3)
Co(3)–S(1)–Co(4)	66.5(1)	Co(3)–C(6)–O(6)	176.2(4)	C(12)–C(11)–C(16)	118.7(4)
Co(4)–S(1)–Co(1)	71.8(1)	Co(3)–C(10)–O(10)	140.7(4)	C(11)–C(12)–C(13)	120.5(4)
Co(1)–S(1)–Co(3)	106.6(1)	Co(4)–Co(1)–C(1)	107.7(1)	C(12)–C(13)–C(14)	119.7(4)
Co(2)–S(1)–Co(4)	106.3(4)	Co(4)–Co(1)–C(2)	109.8(1)	C(13)–C(14)–C(15)	120.5(4)
Co(1)–P(1)–Co(2)	68.4(1)	Co(4)–Co(3)–C(5)	124.8(2)	C(14)–C(15)–C(16)	119.1(4)
Co(2)–P(1)–Co(3)	72.7(1)	Co(4)–Co(3)–C(6)	126.9(1)	C(11)–C(16)–C(15)	121.5(4)
Co(3)–P(1)–Co(4)	68.6(1)	Co(4)–Co(3)–C(10)	50.0(1)	C(13)–C(14)–O(14)	115.2(4)
Co(4)–P(1)–Co(1)	73.8(1)	Co(4)–C(7)–O(7)	178.2(4)	C(15)–C(14)–O(14)	124.3(4)
Co(1)–P(1)–Co(3)	109.9(1)	Co(4)–C(8)–O(8)	176.5(4)	C(14)–O(14)–C(17)	116.6(4)
Co(2)–P(1)–Co(4)	110.4(1)	Co(4)–C(10)–O(10)	139.1(4)		

(fortgesetzt)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

<i>Molekül B</i>					
Atome	Abstand Atome		Abstand Atome		Abstand
Co(21)–Co(22)	250.6(1)	Co(22)–C(23)	179.3(4)	C(27)–O(27)	114.2(6)
Co(21)–Co(24)	265.6(1)	Co(22)–C(24)	180.8(5)	C(28)–O(28)	112.4(5)
Co(22)–Co(23)	267.6(1)	Co(22)–C(29)	195.1(4)	C(29)–O(29)	115.0(5)
Co(23)–Co(24)	250.6(1)	Co(23)–C(25)	178.3(5)	C(210)–O(210)	115.8(5)
Co(21)–S(2)	227.5(1)	Co(23)–C(26)	182.6(5)	P(2)–C(211)	180.3(4)
Co(22)–S(2)	226.7(1)	Co(23)–C(210)	194.9(4)	C(211)–C(212)	138.9(6)
Co(23)–S(2)	228.0(1)	Co(24)–C(27)	178.0(5)	C(211)–C(216)	138.2(6)
Co(24)–S(2)	227.5(1)	Co(24)–C(28)	182.7(4)	C(212)–C(213)	137.6(6)
Co(21)–P(2)	224.3(1)	Co(24)–C(210)	192.8(4)	C(213)–C(214)	138.2(7)
Co(22)–P(2)	223.8(1)	C(21)–O(21)	112.6(5)	C(214)–C(215)	137.1(7)
Co(23)–P(2)	224.2(1)	C(22)–O(22)	113.0(5)	C(215)–C(216)	139.9(6)
Co(24)–P(2)	224.4(1)	C(23)–O(23)	113.4(5)	C(214)–O(214)	136.7(6)
Co(21)–C(21)	180.0(4)	C(24)–O(24)	113.8(6)	C(217)–O(214)	141.1(8)
Co(21)–C(22)	182.0(4)	C(25)–O(25)	113.7(6)	S(2) ··· P(2)	264.7(1)
Co(21)–C(29)	194.0(4)	C(26)–O(26)	112.5(6)		
Atome	Winkel Atome		Winkel Atome		Winkel
Co(24)–Co(21)–Co(22)	90.1(1)	Co(21)–Co(22)–C(23)	122.6(1)	S(2)–Co(21)–C(21)	164.0(1)
Co(21)–Co(22)–Co(23)	89.9(1)	Co(21)–Co(22)–C(24)	125.7(1)	S(2)–Co(21)–C(22)	91.7(1)
Co(22)–Co(23)–Co(24)	89.6(1)	Co(21)–Co(22)–C(29)	49.7(1)	S(2)–Co(22)–C(23)	166.3(2)
Co(23)–Co(24)–Co(21)	90.4(1)	Co(21)–Co(24)–C(27)	109.8(1)	S(2)–Co(22)–C(24)	90.7(1)
Co(22)–Co(21)–S(2)	56.4(1)	Co(21)–Co(24)–C(28)	104.2(1)	S(2)–Co(23)–C(25)	164.5(2)
Co(22)–Co(21)–P(2)	55.9(1)	Co(21)–C(21)–O(21)	117.0(4)	S(2)–Co(23)–C(26)	92.5(2)
Co(24)–Co(21)–S(2)	54.3(1)	Co(21)–C(22)–O(22)	177.6(4)	S(2)–Co(24)–C(27)	163.7(1)
Co(24)–Co(21)–P(2)	53.7(1)	Co(21)–C(29)–O(29)	140.3(4)	S(2)–Co(24)–C(28)	90.3(2)
Co(21)–Co(22)–S(2)	56.7(1)	Co(22)–Co(21)–C(21)	123.8(1)	P(2)–Co(21)–C(21)	95.1(1)
Co(21)–Co(22)–P(2)	56.1(1)	Co(22)–Co(21)–C(22)	126.0(2)	P(2)–Co(21)–C(22)	158.4(1)
Co(23)–Co(22)–S(2)	54.2(1)	Co(22)–Co(21)–C(29)	50.1(1)	P(2)–Co(22)–C(23)	96.2(2)
Co(23)–Co(22)–P(2)	53.4(1)	Co(22)–Co(23)–C(25)	111.7(2)	P(2)–Co(22)–C(24)	157.5(1)
Co(22)–Co(23)–S(2)	53.7(1)	Co(22)–Co(23)–C(26)	107.6(2)	P(2)–Co(23)–C(25)	95.7(2)
Co(22)–Co(23)–P(2)	53.3(1)	Co(22)–C(23)–O(23)	176.2(4)	P(2)–Co(23)–C(26)	160.0(2)
Co(24)–Co(23)–S(2)	56.5(1)	Co(22)–C(24)–O(24)	176.6(4)	P(2)–Co(24)–C(27)	96.3(1)
Co(24)–Co(23)–P(2)	56.1(1)	Co(22)–C(29)–O(29)	139.4(4)	P(2)–Co(24)–C(28)	157.0(2)
P(2)–Co(21)–S(2)	71.7(1)	Co(23)–Co(22)–C(23)	113.4(1)	Co(21)–P(2)–C(211)	126.0(1)
P(2)–Co(22)–S(2)	72.0(1)	Co(23)–Co(22)–C(24)	105.0(1)	Co(22)–P(2)–C(211)	125.7(1)
P(2)–Co(23)–S(2)	71.6(1)	Co(23)–Co(24)–C(27)	126.0(1)	Co(23)–P(2)–C(211)	124.4(1)
P(2)–Co(24)–S(2)	71.7(1)	Co(23)–Co(24)–C(28)	125.6(1)	Co(24)–P(2)–C(211)	125.1(1)
Co(21)–S(2)–Co(22)	67.0(1)	Co(23)–Co(24)–C(210)	50.1(1)	P(2)–C(211)–C(212)	120.9(3)
Co(22)–S(2)–Co(23)	72.1(1)	Co(23)–C(25)–O(25)	176.4(4)	P(2)–C(211)–C(216)	120.4(3)
Co(23)–S(2)–Co(24)	66.8(1)	Co(23)–C(26)–O(26)	176.6(4)	C(212)–C(211)–C(216)	118.7(4)
Co(24)–S(2)–Co(21)	71.4(1)	Co(23)–C(210)–O(210)	138.5(3)	C(211)–C(212)–C(213)	120.8(4)
Co(21)–S(2)–Co(23)	107.1(1)	Co(24)–Co(21)–C(21)	110.8(1)	C(212)–C(213)–C(214)	119.6(4)
Co(22)–S(2)–Co(24)	107.2(1)	Co(24)–Co(21)–C(22)	105.4(1)	C(213)–C(214)–C(215)	121.1(4)
Co(21)–P(2)–Co(22)	68.0(1)	Co(24)–Co(23)–C(25)	124.0(2)	C(214)–C(215)–C(216)	118.7(4)
Co(22)–P(2)–Co(23)	73.4(1)	Co(24)–Co(23)–C(26)	125.2(1)	C(211)–C(216)–C(215)	121.1(4)
Co(23)–P(2)–Co(24)	68.0(1)	Co(24)–Co(23)–C(210)	49.3(1)	C(213)–C(214)–O(214)	114.9(4)
Co(24)–P(2)–Co(21)	72.6(1)	Co(24)–C(27)–O(27)	177.5(4)	C(215)–C(214)–O(214)	123.9(5)
Co(21)–P(2)–Co(23)	109.6(1)	Co(24)–C(28)–O(28)	178.2(4)	C(214)–O(214)–O(217)	117.5(4)
Co(22)–P(2)–Co(24)	109.2(1)	Co(24)–C(210)–O(210)	140.9(4)		

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden bei 20°C und unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium, LiAlH₄) und N₂-gesättigt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Cobaltkomplexe (μ_4 -S)(μ_4 -PR)Co₄(CO)₁₀. Unter Rühren reduziert man eine Lösung von 5.0 mmol Co₂(CO)₈ in 150 ml Diethylether unter Lichtausschluss 1 h mit 20.0 mmol Natriumgranulat. Anschließend wird von überschüssigem Natrium abfiltriert (P4). Zur Lösung von Na[Co(CO)₄] tropft man innerhalb von 3 h eine solche von 15.0 mmol RP(S)Cl₂ (R = CH₃, C₆H₄OCH₃-4) in 100 ml Diethylether. Nach 12 h Rühren und Abziehen des Solvens im Vakuum wird der dunkelbraune Rückstand dreimal mit 100 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum eingengt, säulenchromatographisch aufgearbeitet (l 0.2 m, Ø 25 mm, Kieselgel, Akt. I, Elutionsmittel: n-Hexan) und die aus der zweiten Fraktion erhaltene Verbindung aus n-Hexan bei -25°C umkristallisiert. Die dunkelbraunen Kristalle sind analytisch rein.

Di(μ_2 -carbonyl)oktacobonyl(μ_4 -methylphosphido)(μ_4 -thio)tetracobalt. Einwaage 1.71 g (5.0 mmol) Co₂(CO)₈, 0.46 g (20.0 mmol) Natriumgranulat und 2.24 g (15.0 mmol) CH₃P(S)Cl₂ [12]. Ausbeute 178 mg (12%, bez. auf Na[Co(CO)₄]). Zers. > 119°C. MS (70 eV): m/e = 594 (23%, M⁺); 566 (41, M-CO); 538 (44, M-2CO); 510 (27, M-3CO); 482 (39, M-4CO); 454 (100, M-5CO); 426 (80, M-6CO); 398 (37, M-7CO); 370 (80, M-8CO); 342 (65, M-9CO); 314 (80, M-10CO);

TABELLE 3

KRISTALL- UND MESSDATEN VON (μ_4 -S)(μ_4 -PC₆H₄OCH₃-4)Co₄(CO)₁₀

Formel	C ₁₇ H ₇ Co ₄ O ₁₁ PS
Molmasse	686.01
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten: a	1229.6(2) pm
b	1531.9(2) pm
c	1223.5(2) pm
α	95.35(3)°
β	96.33(3)°
γ	91.41(3)°
Zellvolumen V	2279.2 × 10 ⁶ pm ³
Dichte d _{ber.}	1.999 g/cm ³
Formeleinheiten Z	4
Gesamtzahl der Reflexe	6663
Zahl der symmetrieunabhängigen	
Reflexe mit I ≥ 3σ(I)	4743
Verfeinerte Parameter	670
Strahlung (Graphitmonochromator)	Mo-K _α
Messbereich θ _{max.}	23°
Messtemperatur	-80°C
Scan	ω/θ
Absorptionskorrektur	empirisch
R	0.023
R _w	0.024

299 (41, $M - 10CO - CH_3$); 268 (13, $M - 10CO - CH_3 - P$); 240 (36, $M - 10CO - CH_3 - Co$); 209 (17, $M - 10CO - CH_3 - Co - P$); 181 (8, $M - 10CO - CH_3 - 2Co$); 150 (7, $M - 10CO - CH_3 - 2Co - P$); 149 (7, $M - 10CO - CH_3 - 2Co - S$). IR (n-Hexan): 2071s, 2053sst, 2044m-st, 2022sst, 2008s, 1898m, cm^{-1} (CO). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 2.07 ppm (d, $^2J(PH)$ 9.9 Hz, PCH_3). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF, $-70^\circ C$): δ 111.4 ppm (s). (Gef.: C, 22.14; H, 0.53; Co, 39.10; S, 5.55; Molmasse massenspektrometr. (FD, 8 kV) 594. $C_{11}H_3Co_4O_{10}PS$ ber.: C, 22.25; H, 0.51; Co, 39.69; S, 5.40%; Molmasse 593.9).

Di(μ_2 -carbonyl)oktacobonyl(μ_4 -4-methoxyphenylphosphido)(μ_4 -thio)tetracobalt. Einwaage 1.71 g (5.0 mmol) $Co_2(CO)_8$, 0.46 g (20.0 mmol) Natriumgranulat und

TABELLE 4

ATOMPARAMETER VON (μ_4 -S)(μ_4 -PC₆H₄OCH₃-4)Co₄(CO)₁₀

Molekül A

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Co(1)	0.19320(4)	0.36277(3)	0.43128(4)	C(1)	0.0653(4)	0.3109(3)	0.4484(4)
Co(2)	0.33065(4)	0.30632(3)	0.30776(4)	C(2)	0.1460(3)	0.4747(3)	0.4422(3)
Co(3)	0.46999(4)	0.28370(3)	0.48244(4)	C(3)	0.3245(4)	0.2028(3)	0.2255(4)
Co(4)	0.33362(4)	0.33880(3)	0.60791(4)	C(4)	0.3997(4)	0.3708(3)	0.2179(4)
S(1)	0.37278(8)	0.40653(6)	0.45716(8)	C(5)	0.5111(3)	0.1724(3)	0.4650(4)
P(1)	0.29253(8)	0.24528(7)	0.45835(8)	C(6)	0.5970(4)	0.3386(3)	0.4609(3)
O(1)	-0.0188(3)	0.2818(2)	0.4582(3)	C(7)	0.2698(4)	0.2721(3)	0.6960(4)
O(2)	0.1112(3)	0.5422(2)	0.4498(3)	C(8)	0.3425(4)	0.4417(3)	0.6949(4)
O(3)	0.3247(3)	0.1381(2)	0.1735(3)	C(9)	0.1840(3)	0.3467(3)	0.2697(3)
O(4)	0.4441(3)	0.4078(2)	0.1589(3)	C(10)	0.4827(3)	0.3012(3)	0.6425(3)
O(5)	0.5379(3)	0.1025(2)	0.4516(3)	C(11)	0.2344(3)	0.1362(3)	0.4531(3)
O(6)	0.6766(3)	0.3698(2)	0.4423(3)	C(12)	0.2719(4)	0.0745(3)	0.5238(4)
O(7)	0.2314(3)	0.2298(2)	0.7544(3)	C(13)	0.2197(4)	-0.0068(3)	0.5177(4)
O(8)	0.3424(3)	0.5056(2)	0.7491(3)	C(14)	0.1293(3)	-0.0275(3)	0.4400(4)
O(9)	0.1223(3)	0.3551(2)	0.1939(2)	C(15)	0.0931(4)	0.0319(3)	0.3674(4)
O(10)	0.5441(2)	0.2931(2)	0.7189(2)	C(16)	0.1461(4)	0.1133(3)	0.3747(4)
O(14)	0.0815(3)	-0.1086(2)	0.4430(3)	C(17)	-0.0096(4)	-0.1329(3)	0.3623(4)

Molekül B

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Co(21)	0.73756(4)	0.39919(3)	0.95470(4)	C(21)	0.5903(4)	0.3995(3)	0.9412(3)
Co(22)	0.84519(4)	0.31444(4)	0.82092(4)	C(22)	0.7662(4)	0.5121(3)	1.0130(4)
Co(23)	0.92065(4)	0.21520(4)	0.97954(4)	C(23)	0.7817(3)	0.2519(3)	0.6983(4)
Co(24)	0.81299(4)	0.30106(4)	1.11231(4)	C(24)	0.9661(4)	0.3549(3)	0.7673(4)
S(2)	0.91536(8)	0.36451(7)	0.99530(8)	C(25)	0.8969(4)	0.1012(3)	0.9371(4)
P(2)	0.74679(8)	0.25257(7)	0.93842(8)	C(26)	1.0698(4)	0.2175(3)	0.9862(4)
O(21)	0.4984(2)	0.4035(2)	0.9317(3)	C(27)	0.7019(4)	0.2594(3)	1.1762(4)
O(22)	0.7807(3)	0.5822(2)	1.0508(3)	C(28)	0.8703(3)	0.3804(3)	1.2261(4)
O(23)	0.7416(3)	0.2166(2)	0.6180(3)	C(29)	0.7516(3)	0.4141(3)	0.8011(3)
O(24)	1.0440(3)	0.3762(2)	0.7332(3)	C(210)	0.9097(3)	0.2057(3)	1.1358(3)
O(25)	0.8865(3)	0.0276(2)	0.9136(3)	C(211)	0.6331(3)	0.1752(3)	0.9002(3)
O(26)	1.1612(3)	0.2151(3)	0.9872(3)	C(212)	0.6370(4)	0.1080(3)	0.8165(4)
O(27)	0.6328(3)	0.2334(3)	1.2209(3)	C(213)	0.5485(4)	0.0511(3)	0.7843(4)
O(28)	0.9029(3)	0.4300(2)	1.2963(3)	C(214)	0.4546(4)	0.0607(3)	0.8362(4)
O(29)	0.7196(3)	0.4568(2)	0.7328(2)	C(215)	0.4479(4)	0.1263(3)	0.9192(4)
O(210)	0.9425(3)	0.1624(2)	1.2039(2)	C(216)	0.5385(4)	0.1837(3)	0.9512(4)
O(214)	0.3712(3)	0.0015(2)	0.7973(3)	C(217)	0.2775(5)	0.0023(4)	0.8543(6)

3.62 g (15.0 mmol) 4-CH₃OC₆H₄P(S)Cl₂ [13]. Ausbeute 820 mg (48%, bez. auf Na[Co(CO)₄]). Zers. > 127°C. IR (n-Hexan): 2087s, 2052sst, 2043st, 2025sst, 2012s, 1893m, cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.83 ppm (s; CH₃O); 6.85–7.29 ppm (m; C₆H₄). ³¹P{¹H}-NMR (THF, –70°C): δ 118.0 ppm (s). (Gef.: C, 29.54; H, 0.99; Co, 34.19; S, 4.31; Molmasse massenspektrometr. (FD, 8 kV) 686. C₁₇H₇Co₄O₁₁PS ber.: C, 29.76; H, 1.03; Co, 34.36; S, 4.67%; Molmasse 686.0).

*Kristallstruktur von (μ₄-S)(μ₄-PC₆H₄OCH₃-4)Co₄(CO)₁₀ **. Kristalle der Grösse 0.2 × 0.2 × 0.3 mm³ von (μ₄-S)(μ₄-PR)Co₄(CO)₁₀ (R = C₆H₄OCH₃-4) wurden aus n-Hexan erhalten und auf dem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen. Tabelle 3 enthält die wichtigsten Kristalldaten, Messbedingungen und das Ergebnis der Verfeinerungen. Für die Kristallstrukturbestimmung wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die sich im Verlauf der Rechnungen bestätigte. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden [14]. Nach einer Verfeinerung [15] der Lageparameter aller Atome (ausser H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) [16] durchgeführt. Nach Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter zeigte eine nachfolgende Differenz-Fourier-Synthese die Positionen der noch fehlenden H-Atome, bei deren Einschluss mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren die Verfeinerung schliesslich zum endgültigen R-Wert von 0.023 konvergierte. Die Lageparameter der Moleküle A und B finden sich in Tab. 4.

IR-, NMR- und Massenspektren, Mikroelementaranalysen

IR-Spektren: Beckman IR 12. ¹H (int. Standard TMS)-, ³¹P{¹H}-NMR (ext. Standard 85% Phosphorsäure/D₂O; Messfrequenz 32.29 MHz)-Spektren: WP 80 der Fa. Bruker. Massenspektren: Varian MAT 711 A. Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104. Atomabsorption: Perkin-Elmer, Modell 4000.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der BASF Aktiengesellschaft und dem Consortium für elektrochemische Industrie GmbH München sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturuntersuchung und Frau C. Maichle für die Mithilfe bei der Lösung der Struktur.

Literatur

- 1 E. Lindner, G.A. Weiss, W. Hiller und R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 245.
- 2 E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller und R. Fawzi, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 523; *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1398.
- 3 J.T. Park, J.R. Shapley, M.R. Churchill und C. Bueno, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6182 und die dort zit. Lit.; A.D. Clauss, J.R. Shapley, C.N. Wilker und R. Hoffmann, *Organometallics*, 3 (1984) 619 und die dort zit. Lit.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik und Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51843, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 4 R.C. Ryan und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6904; R.C. Ryan, C.U. Pittman, Jr., J.P. O'Connor und L.F. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 247.
- 5 B.-H. Chang, *Inorg. Chim. Acta*, 65 (1982) L189; U. Honrath und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 555; M.G. Richmond, J.D. Korp und J.K. Kochi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1102; J.-F. Halet, R. Hoffmann und J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1695.
- 6 R.C. Ryan, C.U. Pittman, Jr. und J.P. O'Connor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1986; C.U. Pittman, Jr., G.M. Wilemon, W.D. Wilson und R.C. Ryan, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 478; C.U. Pittman, Jr., R.C. Ryan, W.D. Wilson, G.M. Wilemon und M. Absi-Halabi, Preprint: *Amer. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, 25 (1980) 714; *Chem. Abstr.*, 96 (1982) 169432k; Y. Luo, H. Fu, Y. Wang, L. Wu und A. Zhang, *Cuihua Xuebao*, 5 (1984) 347; *Chem. Abstr.*, 102 (1985) 138405s.
- 7 R.B. King, A.D. King Jr. und K. Tanaka, *J. Mol. Catal.*, 10 (1980) 75; M. Röper, H. Loevenich und J. Korff, *ibid.*, 17 (1982) 315.
- 8 E. Lindner, K. Auch, W. Hiller und R. Fawzi, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 320; H. Alper, F.W.B. Einstein, J.-F. Petignani und A.C. Willis, *Organometallics*, 2 (1983) 1422; E. Lindner, K. Auch, G.A. Weiss, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 9 D. Seyferth und H.P. Withers, Jr., *Organometallics*, 1 (1982) 1294; J.P. Fackler, Jr., A.M. Mazany, D. Seyferth, H.P. Withers, Jr., T.G. Wood und C.F. Campana, *Inorg. Chim. Acta*, 82 (1984) 31; G.J. Kruger, S. Lotz, L. Linford, M. van Dyk und H.G. Raubenheimer, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 241.
- 10 L. Markó, G. Bor und G. Almásy, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 847; L. Markó, G. Bor, E. Klumpp, B. Markó und G. Almásy, *ibid.*, 96 (1963) 955; C.H. Wei und L.F. Dahl, *Cryst. Struct. Commun.*, 4 (1975) 583.
- 11 H. Vahrenkamp, E.J. Wucherer und D. Wolters, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1219.
- 12 F.W. Hoffmann, D.H. Wadsworth und H.D. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3945.
- 13 H.Z. Lecher, R.A. Greenwood, K.C. Whitehouse und T.H. Chao, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5018.
- 14 G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, Programmsystem SHELX84.
- 15 Structure Determination Package (SDP) von B.A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA und Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- 16 N. Walker und D. Stuart, *Acta Cryst. A*, 39 (1983) 158.