

## NOTIZEN

**Zur Reaktion von PhSSiMe<sub>3</sub> mit  
[CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und (NBu<sub>4</sub>)[CoCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)].  
Die Kristallstrukturen von  
(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Co<sub>4</sub>(SPh)<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>],  
[Co<sub>4</sub>(SPh)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(POPh<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] und  
(NBu<sub>4</sub>)[Mn<sub>2</sub>(SPh)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>]**

Reaction of PhSSiMe<sub>3</sub> with  
[CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and (NBu<sub>4</sub>)[CoCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)].  
The Crystal Structures of  
(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Co<sub>4</sub>(SPh)<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>],  
[Co<sub>4</sub>(SPh)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(POPh<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] and  
(NBu<sub>4</sub>)[Mn<sub>2</sub>(SPh)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>]

Dieter Fenske\*, J. Meyer und K. Merzweiler

Institut für Anorganische Chemie der  
Universität Frankfurt, Niederurseler Hang,  
D-6000 Frankfurt am Main 50

Z. Naturforsch. **42b**, 1207–1211 (1987);  
eingegangen am 18. Mai 1987

X-Ray Crystal Structures of Co- and Mn-Clusters,  
Thiolate Ligands

(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Co<sub>4</sub>(SPh)<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>] (**1**) and  
[Co<sub>4</sub>(SPh)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) are prepared by the reaction of (NBu<sub>4</sub>)[CoCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)] and [CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] with PhSSiMe<sub>3</sub> in toluene solution. The overall description of the Co<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub> core is that of a nearly regular Co<sub>4</sub>-tetrahedron inscribed in an irregular octahedron of the bridging S atoms resulting in an "adamantane" type cage. **1** reacts with Na[Mn(CO)<sub>5</sub>] to form the dinuclear complex (NBu<sub>4</sub>)[Mn<sub>2</sub>(SPh)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>] (**4**). Each Mn atom is bound to three CO and three μ<sub>2</sub>-SPh ligands. The Mn–Mn contact (318.5 pm) does not indicate metal–metal bonding.

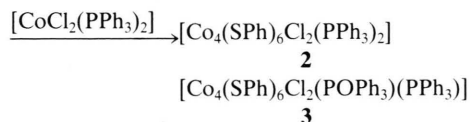
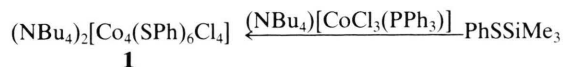
### Einleitung

Bei Umsetzungen von [MCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Co, Ni) mit E(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (E = S, Se) entstehen Komplexe wie z. B. [Co<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], [Co<sub>6</sub>E<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], [Co<sub>9</sub>E<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], [Ni<sub>6</sub>Se<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], [Ni<sub>12</sub>Se<sub>12</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], [Ni<sub>15</sub>Se<sub>15</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] und [Ni<sub>34</sub>Se<sub>22</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>10</sub>] [1]. Die Charakterisierung größerer Cluster wird dadurch erschwert, daß deren Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Wir haben nun versucht, durch Verwendung von PhSSiMe<sub>3</sub> besser lösliche Derivate zu synthetisieren.

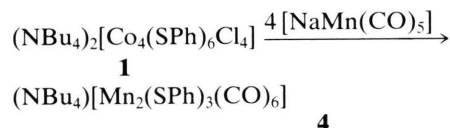
### Ergebnisse

Bei der Reaktion von (NBu<sub>4</sub>)[CoCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)] (Bu = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) [2] mit PhSSiMe<sub>3</sub> erfolgt in Toluol als Lösungsmittel eine langsame Verfärbung von blau nach grün. Nach mehreren Stunden fällt ein grünes Öl aus, das sich in einen grünen Niederschlag (**1**) umwandelt.

Durch Überschichtung einer Lösung von **1** in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> mit Heptan erhält man ein grünes kristallines Produkt. Setzt man dagegen [CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit PhSSiMe<sub>3</sub> (in THF) um, so bildet sich ein olivgrüner Niederschlag der Zusammensetzung **2**. **2** kristallisiert aus C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> in Form grüner Kristalle aus und reagiert sehr rasch mit O<sub>2</sub> unter Bildung von **3**.



Die Reaktion von **1** mit NaMn(CO)<sub>5</sub> führt nicht zur Bildung eines Heterometallclusters, sondern zur Synthese des zweikernigen Mangankomplexes **4**.



**4** entsteht in Ausbeuten von 80% und bildet aus Essigsäureethylester gelbe Kristalle.

In **1–3** besitzt Co die Ladung 2+, dementsprechend sind diese Komplexe paramagnetisch und in den <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erkennt man nur sehr breite Signale. Ein ESR-Signal kann bis zu einer Temperatur von –150 °C nicht beobachtet werden. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit Resultaten, die bei vielen d<sup>7</sup>-high-spin-Komplexen gefunden wurden. Im diamagnetischen **4** (Mn<sup>1+</sup>) findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Resonanzsignale der Phenylprotonen bei δ = 8,0 (d) und 7,1–7,3 (m); die Protonen der (NBu<sub>4</sub>)-Gruppe erscheinen bei 0,94, 1,30 und 2,73 ppm (in CDCl<sub>3</sub>). Im IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von **4** erkennt man 3 ν̄-CO-Schwingungen bei 1987, 1905 und 1985 cm<sup>-1</sup>.

Zur Klärung der strukturellen Verhältnisse bestimmten wir von **1**, **3** und **4** die Kristallstrukturen. Eine Kristallstrukturanalyse von **2** war nicht durchführbar, da keine geeigneten Kristalle zu erhalten waren.

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. Dieter Fenske.

**Kristallstrukturen von 1, 3 und 4 [3]**

Tab. I gibt die kristallographischen Daten von **1**, **3** und **4** wieder. Die Abbildungen 1–3 enthalten die Molekülstrukturen dieser Verbindungen.

Danach besteht **1** aus isolierten  $\text{NBU}_4$ -Kationen und einem vierkernigen Co-Cluster (Abb. 1). Im Clusteranion werden die vier Co-Atome (Co1–Co4) durch sechs  $\mu_2$ -SPh-Brücken (S1–S6) verbunden. Als Folge davon entsteht ein Adamantan-ähnlicher Käfig, in dem alle Co-Atome verzerrt tetraedrisch von jeweils einem  $\text{Cl}^-$ - und drei  $\text{SPh}^-$ -Liganden umgeben sind. Erst kürzlich konnte von Krebs und Henkel eine zu **1** analoge Verbindung synthetisiert werden [4].

Die in **1** gefundene Struktur gehört zu einem häufig beobachteten Strukturtyp der Zusammensetzung  $[\text{M}_4(\text{SR})_{10-n}\text{X}_n]^{2-}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cd}, \text{Zn}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SR}$ ) [5]. In Übereinstimmung mit den dort beobachteten Bindungsverhältnissen ist das  $\text{Co}_4$ -Tetraeder leicht verzerrt (Co...Co: 376,0–392,9 (2) pm). Abb. 2 gibt die Molekülstruktur von **3** wieder [6]. Danach ist **3** ein Derivat von **1**, bei dem durch Substi-

tution von zwei  $\text{Cl}^-$ -Liganden durch eine  $\text{PPh}_3$ - und eine  $\text{POPh}_3$ -Gruppe das neutrale **3** gebildet wird. Die Bindungslängen und Bindungswinkel im „Adamantan-Käfig“ (Co1–Co4, S1–S6) sind nahezu identisch mit den in **1** gefundenen Werten. Der ungewöhnlich lange Abstand Co1–P1 (249,0 (14) pm) läßt sich mit einer schwachen Wechselwirkung erklären [1]. Durch die Koordination des  $\text{POPh}_3$ -Liganden an Co2 wird der P–O-Abstand (P2–O1: 149,8 (24) pm) gegenüber dem freien  $\text{POPh}_3$  praktisch nicht beeinflusst [7].

Die Molekülstruktur des  $[\text{Mn}_2(\text{SPh})_3(\text{CO})_6]^-$ -Anions zeigt Abb. 3. Der gleiche Komplex wurde bereits von McDonald durch Reaktion von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  mit  $(\text{NEt}_4)\text{SPh}$  dargestellt, eine Strukturbestimmung konnte jedoch nicht durchgeführt werden [8]. Betrachtet man  $\text{SPh}^-$  als 4-Elektronendonator, so erhalten die Mn-Atome (Mn1, Mn2) mit den drei CO-Liganden jeweils 18 Valenzelektronen. In Übereinstimmung damit liegt keine Mn–Mn-Bindung vor (Mn1...Mn2: 318,5 (2) pm). Die Struktur des zweikernigen Anions enthält zwei schwach verzerrt okta-

Tab. I. Kristallographische Daten von **1**, **3** und **4**.

Formel	$\text{C}_{68}\text{H}_{102}\text{Cl}_4\text{Co}_4\text{N}_2\text{S}_6$	$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{Co}_4\text{OP}_2\text{S}_6$	$\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{Mn}_2\text{NO}_6\text{S}_3$
Raumgruppe	$\text{P}2_1/n$	$\text{C}2/c$	$\text{P}1$
Zahl der Formeleinheiten	4	8	2
Meßtemperatur [K]	293	293	293
Gitterkonstanten [pm] [°]	$a = 1345,9 (9)$ $b = 4205,8 (40)$ $c = 1368,2 (8)$ $\alpha = 90,0$ $\beta = 91,19 (4)$ $\gamma = 90,0$	$a = 4036,9 (23)$ $b = 1779,7 (16)$ $c = 2518,8 (20)$ $\alpha = 90,0$ $\beta = 105,48 (6)$ $\gamma = 90,0$	$a = 1092,4 (3)$ $b = 1165,7 (4)$ $c = 1796,6 (5)$ $\alpha = 108,33 (2)$ $\beta = 90,08 (2)$ $\gamma = 91,60 (2)$
Zellvolumen [ $\text{Å}^3$ ]	7743,1	17439,8	2174,1
$D_{\text{ber.}}$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,31	1,15	1,30
Datensammlung	4-Kreisdiffraktometer Siemens AED II, $\text{Mo}(\text{K}_\alpha)$ -Strahlung Graphitmonochromator, $\theta$ -scan		
Meßbereich	3–55°	3–45°	3–60°
Zahl der gemessenen Reflexe für die Verfeinerung benutzt ( $I > 2\sigma(I)$ )	18808	13108	12948
Absorptionskorrektur $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	10,7	9,8	28,6
Atomformfaktoren	neutrale Atome		
Verfeinerung	Co, S, Cl anisotrop N, C isotrop Die C-Atome der $(\text{NBU}_4)$ -Gruppe sind fehlgeordnet.	Co anisotrop P, S, C isotrop Ph als starre Gruppe verfeinert.	Mn, S, C, N, O anisotrop H isotrop
R-Wert	0,082	0,12	0,056
$R = \frac{\sum  F_o  -  F_c }{\sum  F_o }$			
$R_w$	0,078	0,11	0,048
Verwendete Programme	SHELX 76, MULTAN 80, SHELXS 86		SHELXTL

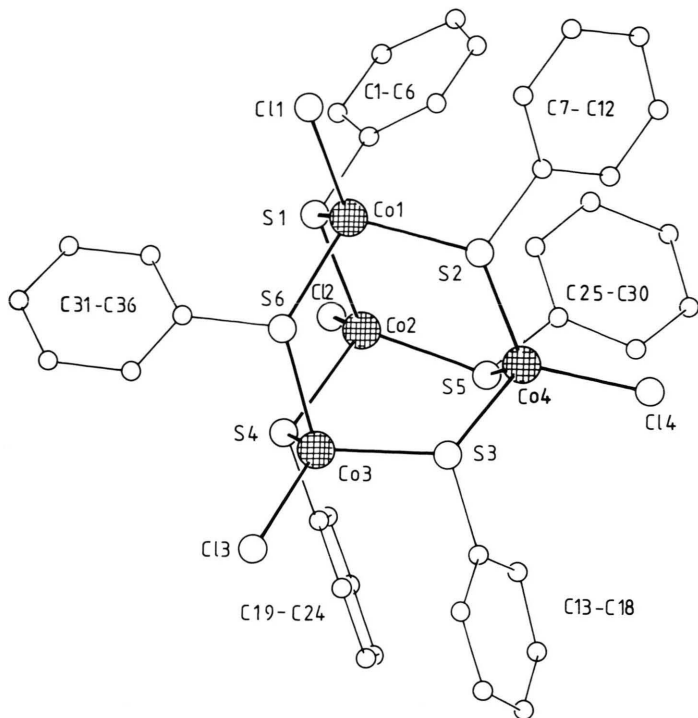


Abb. 1. Molekülstruktur des  $[\text{Co}_4(\text{SPh})_6\text{Cl}_2]^{2-}$ -Anions im Kristall. Wichtigste Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel  $[\text{^\circ}]$ : Co–Cl: 223,0–225,3 (3), Co–S: 230,2–234,5 (3), Co1–Co2: 376,1 (2), Co1–Co3: 392,9 (2), Co1–Co4: 388,1 (2), Co2–Co3: 382,6 (2), Co2–Co4: 378,6 (2), Co3–Co4: 381,5 (2), S–C(Ph): 177,4–180,4 (10), S–S: 344,7–403,3 (3); Co–Co–Co: 58,0–62,4 (1), Cl–Co–S: 105,3–113,5 (1), S–Co–S: 97,4–120,9 (1). Im  $(\text{NBu}_4)$ -Kation: N–C: 150–155 (1), C–C: 151–156 (2).

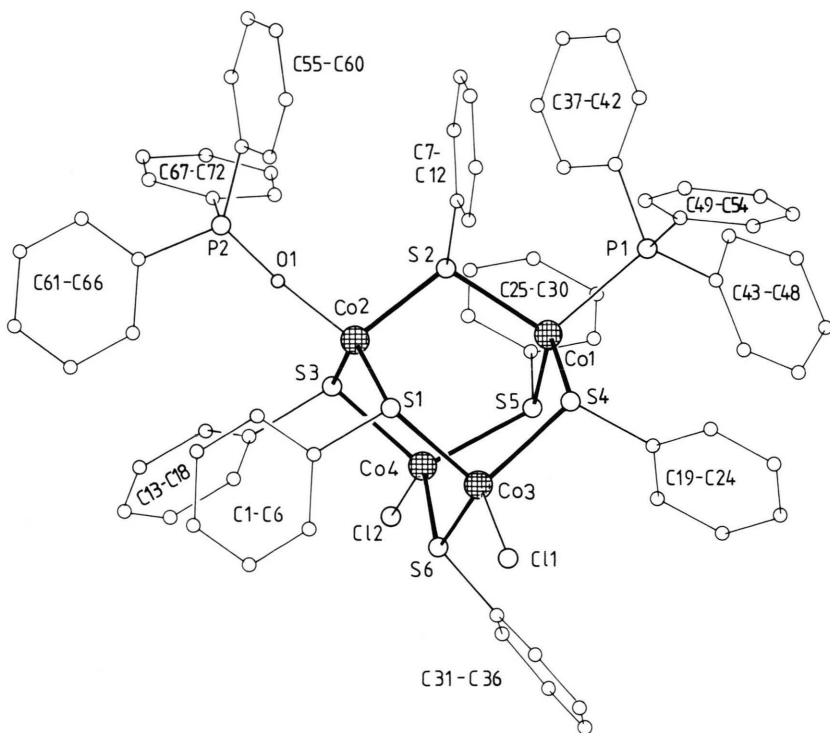


Abb. 2. Molekülstruktur des  $[\text{Co}_4(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{POPh}_3)(\text{PPh}_3)]$  im Kristall. Wichtigste Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel  $[\text{^\circ}]$ : Co–Cl: 220,4–220,8 (11), Co–S: 225,3–236,7 (10), Co1–Co2: 377,2 (5), Co1–Co3: 373,7 (5), Co1–Co4: 380,2 (5), Co2–Co3: 374,5 (6), Co2–Co4: 373,2 (6), Co3–Co4: 374,5 (6), S–S: 339,6–404,9 (10), Co1–P1: 249,0 (13), Co2–O1: 192,1 (28), S–C(Ph): 176–182 (2), P2–O1: 149,8 (24), P–C(Ph): 174–181 (2); Cl–Co–S: 105,3–116,0 (5), S–Co–S: 98,1–122,3 (4), P–Co–S: 106,1–112,7 (4), O–Co–S: 107,6–110,3 (9).

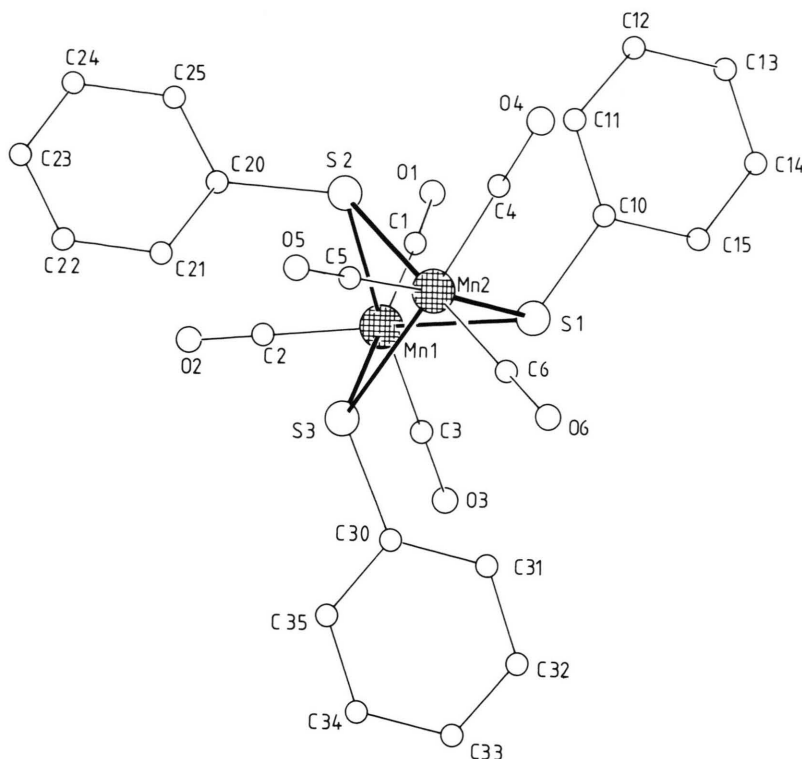


Abb. 3. Molekülstruktur des  $[\text{Mn}_2(\text{SPh})_3(\text{CO})_6]^{1-}$ -Anions. Wichtigste Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Mn1–C: 178,7–179,7 (4), Mn1–S: 239,1–240,3 (1), Mn2–C: 178,2–178,4 (2), Mn2–S: 239,7–240,1 (1), C–O: 114,1–115,9 (7), S–C(Ph): 178,4–179,1 (3), C2–Mn1–C1: 89,4 (2), C3–Mn1–C1: 92,2 (2), C3–Mn1–C2: 91,5 (2), S1–Mn1–C1: 95,4 (1), S1–Mn1–C2: 174,4 (1), S1–Mn1–C3: 91,0 (1), S2–Mn1–C1: 92,8 (1), S2–Mn1–C2: 95,3 (1), S2–Mn1–C3: 171,5 (1), S3–Mn1–C1: 172,2 (1), S3–Mn1–C2: 94,4 (1), S3–Mn1–C3: 94,6 (1), S3–Mn1–S1: 80,5 (1), S2–Mn1–S1: 81,7 (1), S3–Mn1–S2: 80,0, Mn2–S1–Mn1: 83,1 (1), Mn1–S2–Mn2: 83,1 (1), Mn1–S3–Mn2: 83,3 (1), Mn–C–O: 176,5–179,1 (2). Die Winkel an Mn2 sind im Rahmen der Standardabweichung identisch mit den an Mn1 gefundenen Werten. Im  $(\text{NBu}_4)^+$ : N–C: 151,7–152,4 (5), C–C: 148–156 (2).

edrisch koordinierte Manganatome, die über drei  $\mu_2$ -SPh-Liganden (S1–S3) verknüpft werden. Die Mn–S-Bindungen liegen mit 239,1–240,3 (1) pm im zu erwartenden Bereich [9]. Auch die übrigen Bindungslängen weisen keine Besonderheiten auf. Im diamagnetischen  $[\text{Mn}_2(\text{SPh})_3(\text{CO})_6]^{1-}$  liegt Mn in der Oxidationsstufe 1+ vor. Durch Oxidation von **4** mit  $\text{AgBF}_4$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) entsteht eine rote Lösung, die sich bereits nach wenigen Minuten wieder entfärbt. Bei dem intermediär gebildeten Oxidationsprodukt könnte es sich um eine gemischt valente Verbindung handeln, die neben  $\text{Mn}^{1+}$   $\text{Mn}^{2+}$  enthält. Im ESR-Spektrum beobachtet man ein Signal von elf Linien ( $a_{\text{Mn}} = 32 \text{ G}$ ,  $g = 2,01$ ) [8, 10].

### Experimenteller Teil

#### $(\text{NBu}_4)_2[\text{Co}_4(\text{SPh})_6\text{Cl}_4]$ (**1**)

6,00 g (8,96 mmol)  $(\text{NBu}_4)[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]$  werden in 100 ml Toluol suspendiert. Dazu tropft man eine Lösung von 5 g (27,42 mmol)  $\text{PhSSiMe}_3$ . Die Lösung verfärbt sich langsam von blau nach grün. Nach 2 d Reaktionszeit filtriert man den grünen Niederschlag

von **1** ab (Ausbeute 3,2 g). Durch Überschichtung einer Lösung von **1** (in  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ) mit Heptan erhält man **1** in Form grüner Kristalle.

#### $\text{C}_{68}\text{H}_{102}\text{Cl}_4\text{Co}_4\text{N}_2\text{S}_6$ (1517,5)

Ber. C 53,82 H 6,78 Co 15,53,  
Gef. C 53,40 H 6,70 Co 15,38.

#### $[\text{Co}_4(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**2**)

10 g (16,88 mmol)  $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  werden in 100 ml THF suspendiert und mit einer Lösung von 5 g (27,42 mmol)  $\text{PhSSiMe}_3$  in 20 ml THF versetzt. Nach einigen Stunden verfärbt sich die Lösung von blau nach grün und ein grüner Niederschlag fällt aus. Der Rückstand (13 g) wird abfiltriert und aus 80 ml  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Dabei gehen etwa 4 g **2** in Lösung. Das Filtrat wird mit Heptan überschichtet. An der Phasengrenze kristallisiert **2** in Form großer, flächiger Kristalle aus, die jedoch nicht geeignet sind für eine Kristallstrukturanalyse. In Gegenwart von Sauerstoff erhält man aus einer Lösung von **2** (in THF) grüne Kristalle von **3**.

#### $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{Co}_4\text{P}_2\text{S}_6$ (1485,81)

Ber. C 58,20 H 4,07 Co 15,86,  
Gef. C 58,38 H 4,12 Co 15,68.

*(NBu<sub>4</sub>)[Mn<sub>2</sub>(SPh)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>]*

0,65 g (1,66 mmol) Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> werden in 50 ml THF mit Natriumamalgame (0,15 g Na in 20 g Hg gelöst) umgesetzt. Die Lösung von NaMn(CO)<sub>5</sub> gibt man danach tropfenweise zu 1,20 g (0,791 mmol) **1** (gelöst in 50 ml THF). Dabei verändert sich die Farbe von grün nach braun. Nach Filtration des Rückstandes wird das Lösungsmittel abkondensiert und das verbleibende Öl in Essigsäureethylester aufgelöst. Durch Überschichtung mit Heptan entstehen an

der Phasengrenze große, gelbe Kristalle von **4**. Ausbeute 0,3 g (83%).

C<sub>40</sub>H<sub>51</sub>Mn<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (847,9)

Ber. C 56,66 H 6,06 Mn 12,96,

Gef. C 56,40 H 5,92 Mn 12,84.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- 
- [1] D. Fenske, J. Hachgenei und J. Ohmer, *Angew. Chem.* **97**, 684 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 706 (1985); D. Fenske, J. Ohmer und J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **97**, 993 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 993 (1985); D. Fenske und J. Ohmer, *Angew. Chem.* **99**, 155 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 148 (1987).
- [2] M. F. Rettig und R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2966 (1966); A. Hantzsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **159**, 298 (1926).
- [3] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52566, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] B. Krebs, W. Tremel, K. Greiwe und G. Henkel, *Inorg. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- [5] P. J. Blower und J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* **76**, 121 (1987); D. Coucouvannis, M. Kanatzidis, E. Simhon und N. C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1874 (1982); P. A. W. Dean und J. J. Vittall, *Inorg. Chem.* **26**, 278 (1987); I. A. Dance, A. Choy und M. L. Scudder, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6285 (1984); P. A. W. Dean und J. J. Vittall, *Inorg. Chem.* **24**, 3722 (1985).
- [6] Die Strukturlösung wird durch zwei fehlgeordnete Moleküle THF/Formeleinheit erschwert. Als Folge davon war nur eine Verfeinerung bis zu einem *R*-Wert von 0,11 möglich.
- [7] E. Bye, W. B. Schweizer und J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5893 (1982).
- [8] J. W. McDonald, *Inorg. Chem.* **24**, 1734 (1985).
- [9] T. Costa, J. R. Dorfmann, K. S. Hagen und R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **22**, 4091 (1983); G. Christou und J. C. Haffmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 558.
- [10] Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Kaim danken wir für die Messung des ESR-Spektrums.

---

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet  
Satz und Druck: Allgäuer Zeitungsverlag GmbH, Kempten