

Synthese von PR_3 ($R = Ph, OMe$) substituierten Cubanclustern vom $M_2M'_2S_4$ -Typ und Molekülstruktur von $(C_5Me_5)_2Cr_2Co_2\{P(OMe)_3\}_2(\mu_3-S)_4$

Synthesis of PR_3 ($R = Ph, OMe$) Substituted Cubanlike Clusters of the $M_2M'_2S_4$ -Type and Molecular Structure of $(C_5Me_5)_2Cr_2Co_2\{P(OMe)_3\}_2(\mu_3-S)_4$

Henri Brunner*, Walter Meier und Joachim Wachter*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Heike Pfisterer und Manfred L. Ziegler

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 280, D-6900 Heidelberg

Z. Naturforsch. **40b**, 923–926 (1985); eingegangen am 16. März 1985

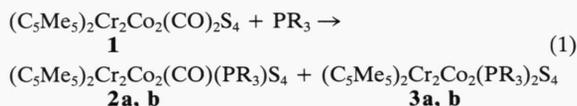
Heterometallic Cubane Cluster, Sulfur Bridged, CO-Substitution, X-Ray

The reaction of the cubane cluster $(C_5Me_5)_2Cr_2Co_2(CO)_2S_4$ with PR_3 ($R = Ph, OMe$) resulted in a stepwise substitution of CO ligands by PR_3 . One of the reaction products, $(C_5Me_5)_2Cr_2Co_2\{P(OMe)_3\}_2S_4$, was characterized by an X-ray diffraction study, confirming that the 60-e core of composition $Cr_2Co_2S_4$ was retained.

Zur Darstellung von cubanartigen M_4S_4 -Clustern mit verschiedenen Metallatomen sind bereits diverse Synthesestrategien entwickelt worden. Ein in dieser Beziehung ergiebiges Substrat stellen die schwefelreichen Pentamethylcyclopentadienyldimeren der VI. Nebengruppe, $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ und $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$, dar, aus denen die 60-e-Cluster $(C_5Me_5)_2Mo_2(C_5H_5)_2Cr_2S_4$ [1], $(C_5Me_5)_2M_2Co_2(CO)_2S_4$ ($M = Cr, Mo$) [2] und $(C_5Me_5)_2Mo_2Fe_2(NO)_2S_4$ [3] zugänglich sind. Auf eine cubanartige Struktur dieser Verbindungen wurde u. a. durch Analogiebeziehungen zu den mittels Röntgenstrukturanalysen untersuchten Clustern $(CH_3C_5H_4)_2V_2Fe_2(NO)_2S_4$ [4], $(C_5H_5)_3Cr_3Co(CO)S_4$ [5] und $(C_5H_5)_2Mo_2Ni_2(CO)_2S_4$ [6] geschlossen. Da jedoch die Reaktion von dem zu $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S)_2(\mu-S)$ nahe verwandten Hydro-sulfidkomplex $(C_5H_5)_2Mo_2(\mu-S)_2(\mu-SH)_2$ mit $Co_2(CO)_8$ einen strukturell verschiedenartigen Cluster hervorbrachte [6], schien es wünschenswert, den Clustertyp $(C_5Me_5)_2M_2Co_2(CO)_2S_4$ ($M = Cr, Mo$) durch eine Röntgenstrukturanalyse abzuschließen. Dies gelang nunmehr über den Umweg einer PR_3 -Substitution der aus $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ bzw. $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ und $Co_2(CO)_8$ hergestellten Komplexe [2], wobei sich allerdings die Molybdänderivate als für weitergehende Untersuchungen zu instabil erwiesen.

Ergebnisse

Die Reaktion von **1** mit PPh_3 im Molverhältnis 1:1 (Gl. (1)) erfolgt bei 40 °C in Toluol und liefert als einziges isolierbares Produkt den grünen, monosubstituierten Komplex $(C_5Me_5)_2Cr_2Co_2(CO)(PPh_3)S_4$ (**2a**) in 42-proz. Ausbeute. Die Zusammensetzung von **2a** ist analytisch gesichert und stimmt mit den spektroskopischen Daten (Tab. I) überein. Versuche, die zweite CO-Gruppe zu substituieren, ergaben selbst in siedendem Toluol und bei Erhöhung des PPh_3 -Anteils auf das Doppelte nur bescheidene Mengen der grünen, disubstituierten Verbindung **3a**. Diese war jedoch trotz mehrfacher Chromatographie immer noch mit PPh_3 verunreinigt.



a: $R = C_6H_5$; **b:** $R = OCH_3$.

Überraschenderweise ergibt die analog durchgeführte Reaktion von **1** mit $P(OMe)_3$ (Molverhältnis 1:1, Toluol, 40 °C) bereits den disubstituierten Komplex **3b** als Hauptprodukt (27% Ausbeute). Der nur eine CO-Gruppe enthaltende Cluster **2b** erwies sich dagegen als ziemlich instabil und konnte nur IR-spektroskopisch beobachtet werden (Tab. II). Alle hier beschriebenen Komplexe sind wesentlich weniger beständig als die Ausgangsverbindung **1**.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Brunner.

Tab. I. Charakterisierung der Komplexe **2a**, **b** und **3a**, **b**.

Komplex	IR ^a $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	$\delta(\text{CH}_3)$	¹ H-NMR ^b $\delta(\text{OCH}_3)$ ($J_{\text{P-C}}$ [Hz])	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	MS ^c <i>m/e</i>
$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{Co}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4$ (2a)	1950	^s 1,80		^m 7,30	910
$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{Co}_2(\text{PPh}_3)_2\text{S}_4$ (3a)		^s 1,97		^d	^d
$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{Co}_2(\text{CO})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2\text{S}_4$ (2b)	1940	^d	^d		^d
$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{Co}_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2\text{S}_4$ (3b)		^s 1,87	^d 3,51 (12,4)		868

^a CH_2Cl_2 ; ^b CDCl_3 , die Integrale von **2a** und **3b** stimmen mit der geforderten Zusammensetzung überein; ^c Felddesorption aus Toluollösung, Angabe der Molekülionen; ^d nicht bestimmbar.

Co(1)–Co(2)	2,511(5)	Cr(1)–Cr(2)	2,872(7)
–Cr(1)	2,639(6)	–S(2)	2,256(9)
–Cr(2)	2,638(6)	–S(3)	2,266(8)
–S(1)	2,179(8)	–S(4)	2,262(8)
–S(2)	2,165(8)	Cr(2)–S(1)	2,278(8)
–S(3)	2,176(8)	–S(2)	2,259(8)
–P(1)	2,092(10)	–S(4)	2,264(8)
Co(2)–Cr(1)	2,656(6)		
–Cr(2)	2,660(6)		
–S(1)	2,169(8)		
–S(3)	2,176(8)		
–S(4)	2,155(8)		
–P(2)	2,125(10)		
Co(2)–Co(1)–P(1)	148,7(4)	Cr(2)–Cr(1)–Cp'(1)	145,9(5)
S(1)–Co(1)–S(2)	108,7(5)	S(2)–Cr(1)–S(3)	102,0(4)
–S(3)	104,9(5)	–S(4)	99,5(4)
–P(1)	109,3(5)	S(3)–Cr(1)–S(4)	101,2(4)
S(2)–Co(1)–S(3)	108,1(4)	Cr(1)–Cr(2)–Cp'(2)	146,0(5)
–P(1)	108,2(5)	S(1)–Cr(2)–S(2)	102,2(4)
S(3)–Co(1)–P(1)	117,4(6)	–S(4)	100,8(4)
Co(1)–Co(2)–P(2)	146,8(4)	S(2)–Cr(2)–S(4)	99,3(4)
S(1)–Co(2)–S(3)	105,3(5)		
–S(4)	108,0(5)		
–P(2)	114,0(6)		
S(3)–Co(2)–S(4)	107,8(4)		
–P(2)	110,3(6)		
S(4)–Co(2)–P(2)	111,0(5)		

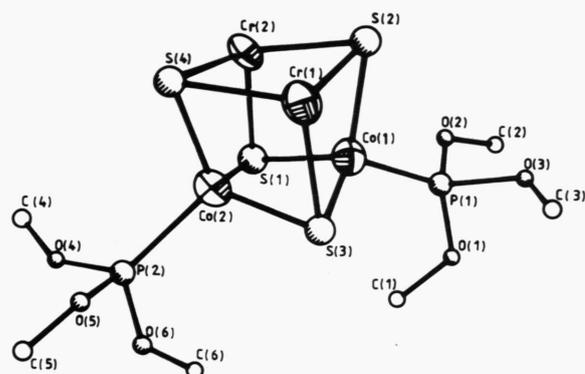
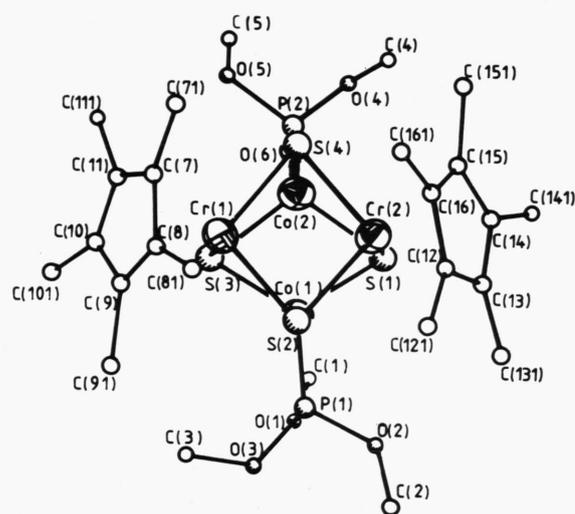
Tab. II. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (Grad) für $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{Co}_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2(\mu_3\text{-S})_4$.

Cp' = Zentrum der $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Ringe.

Einkristalle von **3b** konnten aus Toluol/Pentan 2:1 erhalten werden. Eine hieran durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt das Vorliegen einer cubanartigen Struktur. Die Abbn. 1 und 2 zeigen zwei unterschiedliche Darstellungen des Moleküls **3b**, wesentliche Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. II zusammengefaßt.

Das Molekül enthält ein Cr_2Co_2 -Tetraeder mit drei verschiedenen Metall-Metall-Abständen. Über den Dreiecksflächen dieses Metalltetraeders steht je ein

dreifach verbrückender Schwefelligand, die in ihrer Gesamtheit mit den Metallatomen einen verzerrten Würfel bilden. Der Cr–Cr-Abstand (2,872(7) Å) ist vergleichbar zu demjenigen in $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_3\text{Co}(\text{CO})\text{S}_4$ (2,818(4) Å) [5]. Der kleinere Kovalenzradius von Co^{II} hat einen Co–Co-Abstand von 2,511(5) Å zur Folge, der charakteristisch für eine „normale“ Co–Co-Bindung in der Chemie von Cobaltsulfidclustern ist [7]. Die Cr–S-Abstände sind untereinander innerhalb der Standardabweichungen äquivalent,

Abb. 1. Perspektivische Ansicht des $\text{Cr}_2\text{Co}_2\text{S}_4$ -Kerns von **3b**.Abb. 2. Gesamtansicht des Moleküls **3b** mit Blick auf die Cr_2S_2 -Fläche.

ebenso die Co–S- und Co–P-Abstände. Alle Metall-Ligand-Bindungen bewegen sich in normalem Rahmen.

Zusammenfassend betrachtet stellt die Röntgenstrukturbestimmung von **3b** ein erstes Beispiel eines 60-e-Clusters mit einem $\text{M}_2\text{M}'_2\text{S}_4$ -Grundgerüst dar und bestätigt damit die ursprünglich vorhergesagte cubanartige Struktur von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{S}_4$ (**1**), dem Reaktionsprodukt aus $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{S}_5$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [2]. Dieses Ergebnis ist somit auch auf das Mo-Homologe von **1** übertragbar. Erstmals kann auch der Beweis einer stufenweisen CO-Substitution eines carbonylhaltigen M_4S_4 -Clusters durch PR_3 -

Liganden ohne Zerstörung des Metallsulfidkerns angetreten werden.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in N_2 -Atmosphäre unter Verwendung trockener und N_2 -gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Die IR-spektroskopischen Messungen wurden an einem Beckman-Spektrophotometer 4240 durchgeführt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden an Varian-T-60- bzw. Bruker-WH-250-Gerä-

Tab. III. Atomkoordinaten von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{Co}_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2\text{S}_4$ (**3b**) sowie thermische Parameter U_{equiv} .

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{equiv}
Co(1)	0,2442(3)	0,1337(3)	0,4686(2)	0,0339
Co(2)	0,3922(3)	0,2370(3)	0,5604(2)	0,0367
Cr(1)	0,2064(3)	0,3016(3)	0,5185(2)	0,0353
Cr(2)	0,2924(3)	0,1252(3)	0,6088(2)	0,0301
S(1)	0,3861(5)	0,4267(5)	0,0577(4)	0,0358
S(2)	0,1378(5)	0,3527(6)	0,080(4)	0,0350
S(3)	0,2813(5)	0,2850(5)	0,4489(4)	0,0383
S(4)	0,3414(5)	0,2113(5)	0,1343(4)	0,0317
P(1)	0,1840(5)	0,4673(7)	0,8795(4)	0,0450
P(2)	0,5371(7)	0,2971(8)	0,5912(6)	0,0567
O(1)	0,234(2)	0,482(2)	0,831(1)	0,109
O(2)	0,170(2)	0,579(2)	0,902(1)	0,075
O(3)	0,075(2)	0,452(2)	0,810(1)	0,095
O(4)	0,628(2)	0,267(3)	0,661(2)	0,181
O(5)	0,541(2)	0,420(2)	0,596(2)	0,142
O(6)	0,578(2)	0,281(2)	0,538(2)	0,157
C(1)	0,335(2)	0,466(2)	0,858(2)	
C(2)	0,129(3)	0,659(2)	0,853(2)	
C(3)	0,049(3)	0,360(3)	0,774(2)	
C(4)	0,651(4)	0,234(4)	0,710(2)	
C(5)	0,613(4)	0,464(4)	0,608(3)	
C(6)	0,565(2)	0,216(2)	0,490(2)	
C(7)	0,152(2)	0,430(2)	0,563(1)	
C(8)	0,068(2)	0,372(2)	0,517(2)	
C(9)	0,053(2)	0,375(2)	0,449(2)	
C(10)	0,123(2)	0,437(2)	0,446(2)	
C(11)	0,188(2)	0,469(2)	0,517(2)	
C(111)	0,275(3)	0,540(3)	0,538(2)	
C(12)	0,211(2)	0,461(2)	0,158(2)	
C(121)	0,095(2)	0,477(3)	0,124(2)	
C(13)	0,274(2)	0,531(2)	0,147(1)	
C(131)	0,236(3)	0,618(3)	0,095(2)	
C(14)	0,373(2)	0,493(2)	0,194(2)	
C(141)	0,464(3)	0,553(3)	0,207(2)	
C(15)	0,367(2)	0,406(2)	0,228(1)	
C(151)	0,464(3)	0,348(3)	0,288(2)	
C(16)	0,275(3)	0,385(3)	0,207(2)	
C(161)	0,239(3)	0,309(3)	0,241(2)	
C(71)	0,192(2)	0,038(2)	0,142(2)	
C(81)	0,009(3)	0,181(3)	0,046(2)	
C(91)	-0,36(3)	0,179(3)	-0,117(2)	
C(101)	0,115(3)	0,035(3)	-0,127(2)	

ten aufgenommen. Die Aufnahme der FD-Massenspektren erfolgte an einem Varian-311 A-Instrument (5–15 mA Fadenheizung).

Darstellung der Komplexe **2** und **3**

$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{Co}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{S}_4$ (**2a**): Eine Lösung von 181 mg (0,27 mmol) **1** und 70 mg (0,27 mmol) PPh_3 in 50 ml Toluol wird 18 h bei 40 °C gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung an SiO_2 (Säule 24×3,5 cm) erfolgt in zwei Stufen: Eine zunächst mit Toluol eluierte dunkelgrünbraune Zone wird einer nochmaligen Chromatographie mit Toluol/Pentan 1:1 unterworfen, wobei 106 mg (42%) des graugrünen Komplexes **2a** resultieren. Umkristallisieren aus Toluol/Pentan 1:1 ergibt dunkelgrüne, in Toluol und CH_2Cl_2 gut lösliche Kristalle.

$\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{Cr}_2\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_4$ (910,82)

Ber. C 51,45 H 4,98 P 3,40 S 14,08,

Gef. C 51,49 H 4,73 P 4,19 S 13,09.

$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{Co}_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2\text{S}_4$ (**3b**): 300 mg (0,50 mmol) **1** und 62 mg (0,50 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ werden in 50 ml Toluol gelöst und 18 h bei 40 °C gerührt. Bei der Säulenchromatographie an SiO_2 eluiert man mit Toluol zunächst rotbraunes **1** und mit Toluol/ Et_2O 20:1 den rotbraunen Cluster **2b**, gefolgt von einer grünen Zone. Letztere enthält nach noch-

maliger Chromatographie (Elutionsmittel Toluol/ Et_2O 4:1) den dunkelgrünen Komplex **3b** in 30-proz. Ausbeute. Durch Umkristallisieren aus Toluol/Pentan 2:1 erhält man dunkelgrüne Prismen. Die Verbindung ist in Toluol und CH_2Cl_2 gut, in Pentan mäßig löslich.

$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{Cr}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_4$ (868,70)

Ber. C 35,94 H 5,57,

Gef. C 34,66 H 4,98.

Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten: Raumgruppe $\text{C}_{2h}^5\text{-P}2_1/c$; $a = 15,27(1)$, $b = 13,24(2)$, $c = 20,87(2)$ Å, $\beta = 120,1(7)^\circ$; $V = 3649,56$ Å³, $Z = 4$. Die Struktur wurde an einem Diffraktometer der Fa. Siemens durch kombinierte Patterson- (Cr, Co) und Fourier-Methoden gelöst. Die Verfeinerung der Struktur unter Einbezug der anisotropen Temperaturfaktoren von Cr, Co, S, P und O ergab einen R_w -Wert von 7,7% für 1838 ausgewertete Reflexe. Die Atomkoordinaten von **3b** sind aus Tab. III ersichtlich*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51289 angefordert werden.

-
- [1] H. Brunner, H. Kauermann und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* **265**, 189 (1984).
 [2] H. Brunner und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* **240**, C 41 (1982).
 [3] H. Brunner, H. Kauermann und J. Wachter, *Angew. Chem.* **95**, 567 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 549 (1983).
 [4] T. B. Rauchfuss, T. D. Weatherill, S. R. Wilson und J. P. Zebrowski, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6508 (1983).
 [5] A. A. Pasynskii, I. L. Eremenko, B. Oraszakhatov, V. T. Kalinnikov, G. G. Aleksandrov und Y. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **214**, 367 (1981).
 [6] M. D. Curtis und P. D. Williams, *Inorg. Chem.* **22**, 2661 (1983).
 [7] Zu diesem Problem sei auf einen Übersichtsartikel verwiesen von H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **87**, 363 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 332 (1975).