

das Molekül PA_3S_3 mit einem apicalen Phosphoratom (vgl. Fig. 1). Die Konzentration dieser Spezies nimmt mit steigender Temperatur ab.

Über die Trennung der Molekülgemische lassen sich neue Moleküle des Typs A_4B_3 rein erhalten. Alle diese Verbindungen bilden bei höheren Temperaturen plastische Phasen. Neben der präparativen Möglichkeit, Derivate dieser Moleküle herzustellen, eröffnet sich jetzt auch ein Weg, die Umwandlung in die plastische Phase in Abhängigkeit von der Molekülstruktur zu untersuchen. Die A_4B_3 -Systeme sind aber auch ein Beispiel dafür, wie die Bildung der gleichen Molekülstruktur entweder durch die Entropie oder durch die Enthalpie gesteuert werden kann.

Eingegangen am 4. Oktober 1982,
in veränderter Fassung am 4. Februar 1983 [Z 167]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 405–410

- [5] R. Blachnik, A. Hoppe, U. Rabe, U. Wickel, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1493.
[6] R. Blachnik, U. Wickel, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1507.
[7] R. Steudel, R. Laitinen, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 177.

$[\text{Co}_3(\mu_3\text{-S})(\text{o}-(\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{2-}$: Der erste dreikernige Cobalt-Cluster mit tetraedrischer CoS_4 -Koordinations**

Von Gerald Henkel*, Wolfgang Tremel und Bernt Krebs

Das Interesse an Verbindungen des Cobalts mit Schwefel und schwefelhaltigen Liganden nimmt in jüngster Zeit zu, insbesondere sind vom Vergleich isostruktureller mehrkerniger Co-S- und Fe-S-Komplexe wichtige Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse zu erwarten.

Der einzige bekannte Co-Komplex mit tetraedrischer S-Koordination, bei dem kurze Metall-Metall-Abstände gefunden wurden, ist $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SC}_6\text{H}_5)_8]^{4-}$ [7]. Der analoge Eisenkomplex $[\text{Fe}_8\text{S}_6(\text{SC}_6\text{H}_5)_8]^{4-}$, der als Stammverbindung eines als Nitrogenasemodell postulierten Clusters $[(\text{RS})_n\text{MoFe}_7\text{S}_6(\text{SR})_7]^{2-}$ (mit $n = 1, 2$ oder 3) [7,8] diskutiert wird, konnte jedoch bisher nicht nachgewiesen werden.

Bei Untersuchungen des Systems $\text{FeCl}_2/\text{X}/\text{Y}$ ($\text{X} = \text{RS}^-$, S^{2-} , 1,1-Dithiolat; $\text{Y} = 1,4$ -Dithiolat), die unter anderem zu einer direkten Synthese des Fe^{II} -Clusters $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{SRS})_3]^{2-}$ [$\text{SRS} = \text{o-Xylol-}\alpha,\alpha'$ -dithiolat ($\text{S}_2\text{-o-xyl}$) (1) oder Durol- α,α' -dithiolat ($\text{S}_2\text{-dur}$) (2)] [11] führten, haben wir auch die Titelverbindung $[\text{Co}_3\text{S}(\text{S}_2\text{-o-xyl})_3]^{2-}$ 3 hergestellt. 1 oder 2 kommen als Modellverbindungen für die $[\text{3Fe}]$ -Zentren einiger Ferredoxine in Frage [14]. Analog zu 1 oder 2 wird 3 durch Behandeln des Primärniederschlags bei der Reaktion von $\text{CoCl}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{-o-xyl}$ mit S^{2-} in Methanol erhalten und läßt sich nach Fällung mit $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ als $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Co}_3\text{S}(\text{S}_2\text{-o-xyl})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 4 isolieren. Das Salz 4 kristallisiert monoklin ($\text{P}2_1/\text{c}$), $a = 1341.6(4)$, $b = 1956.9(6)$, $c = 1629.8(4)$ pm, $\beta = 90.60(2)^\circ$, $Z = 4$ bei $T = 140$ K. Die Struktur wurde aus Einkristall-Diffraktometerdaten bestimmt ($R_1 = 0.031$, $R_2 = 0.034$). In Fig. 1 ist das Co_3S_7 -Gerüst des Anions 3 durch Schwingungsellipsoide hervorgehoben.

Im Vergleich zu 2 mit C_{3v} -Symmetrie des Metall-Schwefel-Gerüsts enthält 3 nur noch eine Spiegelebene; neben zwei etwas längeren Metall-Metall-Abständen findet man einen kurzen Abstand $[\text{Co}(1) - \text{Co}(2) 271.5(1) \text{ pm}]$ [15]. Diese Verzerrungen sind offensichtlich elektronisch bedingt, die

[*] Dr. G. Henkel, W. Tremel, Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

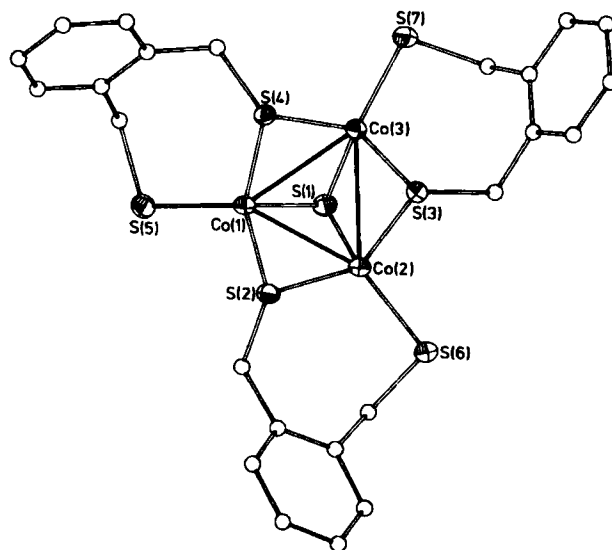


Fig. 1. Struktur des anionischen Clusters 3 mit Schwingungsellipsoiden der Co- und S-Atome (140 K, 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] ($\sigma: 0.1$ pm): $\text{Co}(1) - \text{Co}(2)$ 271.5, $\text{Co}(1) - \text{Co}(3)$ 282.5, $\text{Co}(2) - \text{Co}(3)$ 280.0, $\text{Co}(1) - \text{S}(1)$ 226.4, $\text{Co}(2) - \text{S}(1)$ 226.6, $\text{Co}(3) - \text{S}(1)$ 229.5, $\text{Co}(1) - \text{S}(2)$ 228.1, $\text{Co}(2) - \text{S}(2)$ 229.7, $\text{Co}(1) - \text{S}(4)$ 232.7, $\text{Co}(2) - \text{S}(3)$ 231.6, $\text{Co}(3) - \text{S}(4)$ 231.5, $\text{Co}(3) - \text{S}(3)$ 231.0, $\text{Co}(1) - \text{S}(5)$ 223.8, $\text{Co}(2) - \text{S}(6)$ 222.6, $\text{Co}(3) - \text{S}(7)$ 224.6; $\text{S} - \text{Co} - \text{S}$ -Winkelbereiche $^\circ$ ($\sigma: 0.03^\circ$): $\text{Co}(1)$ 102.38 bis 119.19, $\text{Co}(2)$ 103.56 bis 117.46, $\text{Co}(3)$ 99.90 bis 119.78. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50378, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Co_3S_7 -Einheit in 3 enthält drei Valenzelektronen mehr als die isostrukturelle Fe_3S_7 -Einheit in 2. Die CoS-Bindungen der $(\mu_3\text{-S})\text{Co}_3$ -Pyramide sind unterschiedlich lang. Auch die Abstände in der Brücke $\text{Co}(1) - \text{S}(2) - \text{Co}(2)$ sind im Mittel ca. 3 pm kürzer als die anderen $(\mu_2\text{-S})\text{Co}$ -Bindungen. Da der mittlere CoS-Abstand in 3 für $\text{Co}(1)$ bzw. $\text{Co}(2)$ mit 227.8 und 227.6 pm signifikant kürzer ist als für $\text{Co}(3)$ mit 229.2 pm, sollten $\text{Co}(1)$ und $\text{Co}(2)$ auch wegen des kurzen Metall-Metall-Abstandes elektronisch äquivalent, jedoch von $\text{Co}(3)$ verschieden sein.

Das UV/VIS-Spektrum einer Lösung von 3 in CH_3CN zeigt eine breite Bande (Schwerpunkt ca. 1480 nm) mit Schultern bei 1520 und 1415 nm [$^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (F) (ν_2)] sowie die breite Flanke einer ab 800 nm steil aufsteigenden LMCT-Bande ($\lambda_{\text{max}} = 406$ nm), welche die d-d-Bande im VIS-Bereich [$^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (P) (ν_1)] des tetraedrisch S-kooordinierten Cobalts überlagert. Die in drei Komponenten aufgespaltene ν_3 -Bande deutet sich noch durch Schultern bei 761, 692 und 570 nm an. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß 3 unempfindlicher gegen Oxidation ist als die analogen Eisenverbindungen 1 und 2. Setzt man 3 mit Thiophenolat in großem Überschuß um, wird der Cluster abgebaut.

Eingegangen am 25. Oktober,
in veränderter Fassung am 25. November 1982 [Z 188]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 307–322

- [7] G. Christou, K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1744.
[8] G. Henkel, H. Strasdeit, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 201; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 489.
[11] G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) und *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983), im Druck.
[14] G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1033.
[15] Die Metall-Metall-Abstände in dreikernigen Co-Komplexen, die neben verbrückenden S-Atomen noch Carbonyl- oder Cyclopentadienyl-Liganden enthalten, sind z. T. wesentlich kürzer als in 3; vgl. dazu A. B. Rives, Y. Xiao-Zeng, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2286.