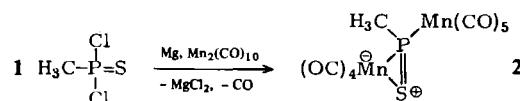


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abschlussfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Methyl(thioxo)phosphoran:
Erzeugung und Ablangreaktion mit $Mn_2(CO)_{10}$ **

Von **Ekkehard Lindner***, **Konrad Auch**, **Wolfgang Hiller** und **Riad Fawzi**

Durch Verwendung besonders sperriger oder elektronenreicher organischer Substituenten ist in jüngster Zeit die Erzeugung von Diphosphenen gelungen^[1]. Formal isoelektronisch mit Diphosphenen $RP=PR$ sind Thioxophosphane $RP=S$, von denen bisher noch keines isoliert werden konnte. Infolge ihres alken-^[2] oder alkinartigen^[3] Verhaltens eignet sich die $-P=S$ -Funktion für Heterocyclensynthesen. Wir konnten jetzt bei der Einwirkung von Magnesium^[4] auf Dichlor(methyl)thioxophosphoran **1** in Anwesenheit von $Mn_2(CO)_{10}$ das Zwischenprodukt gebildete Methyl(thioxo)phosphoran abfangen^[5], dessen Molekülgerüst im Komplex **2** erhalten geblieben ist.



Für Enthalogenierung von **1** durch Magnesium und somit einen Angriff von $\text{CH}_3\text{P}=\text{S}$ auf intaktes $Mn_2(\text{CO})_{10}$ spricht die Beobachtung, daß sich bei der Umsetzung von **1** mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$ der zweikernige Komplex **2** nur in Spuren nachweisen lässt. Die zur Bildung von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}_2\text{Bu}_2)]^{[6]}$ analoge Addition von $RP=S$ an ein $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Fragment gelang nicht, vielmehr führten unsere Versuche unter Bruch der $P=S$ -Bindung zu Dreikernclustern $(\mu_3-\text{S})(\mu_3-\text{RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ ^[7] ($\text{R}=\text{CH}_3$, $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, C_6H_5).

Luft- und feuchtigkeitsunempfindliche, gelbe Kristalle von **2** (aus Toluol/*n*-Hexan, $F_p=104^\circ\text{C}$) lösen sich in unpolaren Solventien wenig, in polaren jedoch leicht. Der zweikernige Mangankomplex wurde durch vollständige Elementaranalyse, Massen-, IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren^[8], sowie durch Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) charakterisiert. Im 5 μm -Bereich des IR-Spektrums findet man für die beiden $\text{Mn}(\text{CO})_4$ - und $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Reste infolge der geringen Molekülsymmetrie neun $\text{C}\equiv\text{O}$ -Absorptionen un-

terschiedlicher Intensität. Eindeutig lassen sich auch die CH_3 -Valenz- und -Deformationsschwingungen sowie $\nu(\text{P}-\text{C})$ des CH_3PS -Liganden zuordnen.

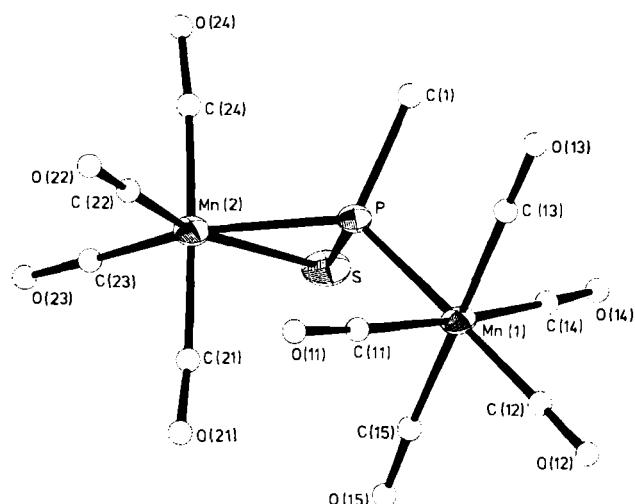


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Monoklin, $P2_1/n$, $a = 659.4(3)$, $b = 1520.6(3)$, $c = 1631.2(3)$ pm, $\beta = 93.29(3)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 1.433$ g/cm 3 , $Z = 4$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Die Struktur wurde nach direkten Methoden (Multan) ermittelt, $R = 0.059$ (1801 symmetriunechte Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$), 4247 gemessene Reflexe, 208 verfeinerte Parameter. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Mn}(1)-\text{P} 239.4(2)$, $\text{Mn}(2)-\text{P} 228.9(2)$, $\text{Mn}(2)-\text{S} 241.4(2)$, $\text{P}-\text{S} 203.3(2)$, $\text{P}-\text{C}(1) 184.7(6)$, $\text{Mn}(2)-\text{S}-\text{P} 61.2(1)$, $\text{Mn}(2)-\text{P}-\text{S} 67.6(1)$, $\text{S}-\text{Mn}(2)-\text{P} 51.1(1)$, $\text{Mn}(2)-\text{P}-\text{Mn}(1) 129.4(1)$, $\text{Mn}(2)-\text{P}-\text{C}(1) 117.1(2)$, $\text{Mn}(1)-\text{P}-\text{S} 115.5(1)$, $\text{Mn}(1)-\text{P}-\text{C}(1) 109.3(2)$, $\text{S}-\text{P}-\text{C}(1) 108.7(2)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50677, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **2** bestätigt das Vorliegen des Liganden Methyl(thioxo)phosphoran, der „side-on“ mit einem $(\text{OC})_4\text{Mn}$ -Komplexfragment und „end-on“ über das P-Atom mit einer $(\text{OC})_5\text{Mn}$ -Gruppe verknüpft ist. Bei einem Atomabstand von 203 pm sollte die $P=S$ -Funktion deutliche π -Bindungsanteile aufweisen. Die sterisch anspruchsvolle $(\text{OC})_5\text{Mn}$ -Gruppe bedingt eine starke Aufweitung des Mn-P-Mn-Winkels.

Eingegangen am 2. Dezember 1983,
ergänzt am 12. Januar 1984 [Z 642]

- [1] M. Yoshifuiji, K. Ando, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Angew. Chem.* 95 (1983) 416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 418; E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, *ibid.* 95 (1983) 495 bzw. 22 (1983) 486; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 639; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 528; B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. H. Thorne, H. Goldwhite, *ibid.* 1982, 691; C. Courret, J. Escudé, J. Satgé, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4941.
- [2] S. Nakayama, M. Yoshifuiji, R. Okazaki, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 546.
- [3] E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* 93 (1981) 821, 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 787, 788.
- [4] R. D. Rieke, S. E. Bales, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1775.
- [5] Arbeitsvorschrift: Alle Operationen wurden unter Inertgas und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Zum Gemisch von 240 mg (10.0 mmol) hochreaktivem Magnesium (erhalten aus wasserfreiem MgCl_2 und Kalium in THF [4]) und 980 mg (2.5 mmol) $Mn_2(\text{CO})_{10}$ in 100 mL Tetrahydrofuran (THF) wird bei 20°C innerhalb 3 h eine Lösung von 520 mg (3.5 mmol) **1** in 50 mL THF getropft. Anschließend wird über Silicagel filtriert (P3) und das Solvens im Vakuum entfernt. Säulenchromatographie

[*] Prof. Dr. E. Lindner, K. Auch, Dr. W. Hiller, R. Fawzi
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 39. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 38. Mitteilung: E. Lindner, A. Brösamle, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.

- graphische Trennung (Silicagel, Akt. I, $l=5$ cm, $\varnothing=25$ mm, Elutionsmittel n -Hexan/ CH_2Cl_2 5:1) des in 10 mL CHCl_3 gelösten Rückstandes ergibt als zweite Fraktion reines 2. Ausbeute 78 mg (7%).
- [6] H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem. 95* (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 154.
- [7] D. Seyferth, H. P. Withers Jr., *Organometallics 1* (1982) 1294; E. Lindner, G. A. Weiss, W. Hiller, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem. 255* (1983) 245.
- [8] MS (70 eV): m/z 440 (M^+), 173 (PSMn_2^+). - IR (n -Hexan): 2124 m, 2071 m, 2064 s, 2038 vs, 2023 s- ν , 1999 m-s, 1978 s- ν , 1955 s (CO); (KBr): 2970 vw, 2930 vw, 1422 w, 1412 w, 1288 vw, 884 m, 866 w-m (CH_3); 707 cm^{-1} m (PC). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. TMS): $\delta=2.13$ (d, $^3J_{\text{HP}}=6.4$ Hz, CH_3). - $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (CH_2Cl_2 , rel. 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta=21.6$.

Röntgen-spektroskopische Untersuchungen der Oberfläche von Co-Mo-Al₂O₃-Katalysatoren für die Hydrodesulfurierung

Von P. R. Sarode, G. Sankar, A. Srinivasan, S. Vasudevan, C. N. R. Rao* und J. M. Thomas*

Obwohl man in den letzten Jahren die Co-Mo-Al₂O₃-Katalysatoren, die zur hydrierenden Entschwefelung (Hydrodesulfurierung) verwendet werden, verschiedentlich untersuchte^[1], ist man von einer genauen Kenntnis des Katalysators noch weit entfernt. Deshalb studierten wir mit Röntgen-spektroskopischen Methoden sulfurierte Co-Mo-Katalysatoren auf Al₂O₃-Trägern und entsprechende oxidative Vorstufen, wobei die Zusammensetzungen über einen weiten Bereich variiert wurden; daneben untersuchten wir als Modellverbindungen Oxide und Sulfide von Cobalt und Molybdän sowie einige Proben Co-MoS₂. Wir fanden, daß die Katalysatoren an den Oberflächen oktaedrisch koordinierte Co^{II}- und Mo^{IV}-Sulfide enthalten; ferner deuten unsere Befunde auf das Vorliegen von Disulfidbindungen, die bei der Hydrodesulfurierung eine wichtige Rolle spielen könnten.

Co-Mo-Al₂O₃-Vorläufer mit einem Co:Mo-Verhältnis zwischen 3:12 und 6:12 zeigen Röntgen-photoelektronenspektroskopisch Mo(3d_{5/2})-Bindungsenergien (232.3 ± 0.1 eV) und eine 3d-Spin-Bahn-Aufspaltung von 3.1 ± 0.1 eV, was für Mo^{VI}-Spezies charakteristisch ist. Die Co(2p_{3/2})-Bindungsenergie von 781.7 ± 0.1 eV und die Spin-Bahn-Aufspaltung von 16.0 ± 0.1 eV deuten zusammen mit der Satellitenstruktur 6.2 eV neben dem Hauptpeak darauf hin, daß Cobalt als Co^{II} vorliegt. Die durch „X-ray Absorption Near Edge Structure“ (XANES)-Spektroskopie bestimmten Übergangsenergien ähneln denen von Co^{II}- und Mo^{VI}-Oxiden. Die Peaks der $1s \rightarrow nd$ -Übergänge zeigen, daß in diesen oxidischen Vorstufen die Co-Atome tetraedrisch und die Mo-Atome oktaedrisch koordiniert sind. Dies konnte durch „Extended X-ray Absorption Fine Structure“ (EXAFS)-Spektroskopie an Proben mit einem Co:Mo-Verhältnis von 4:12 und 6:12 bestätigt werden; mit dieser Methode fand man Co-O- und Mo-O-Abstände von ca. 2.0 bzw. 1.8 Å (Vergleichswerte von CoO und MoO₃: 2.12 bzw. 1.86 Å).

Sulfidische Co-Mo-Al₂O₃-Katalysatoren mit Co:Mo-Verhältnissen zwischen 2:12 und 12:12 ergaben Mo(3d_{5/2})- und Co(2p_{3/2})-Bindungsenergien von 228.9 ± 0.1 eV bzw. 778.8 ± 0.1 eV, die für Mo^{IV} bzw. Co^{II} charakteristisch sind. Das Co^{II}-Spektrum hat keine Satelliten. Neben den

Mo^{IV}- und Co^{II}-Banden enthalten die Röntgen-PE-Spektren der sulfidischen Katalysatoren auch Banden der oxidischen Vorstufen (Mo^{VI}- und Co^{II}-Oxide). In den Röntgen-PE-Spektren der sulfidischen Proben nimmt das S(2p):Mo(3d)-Intensitätsverhältnis mit steigender Co-Konzentration zu; das Gleiche gilt für das Mo(3d):Al(2p)-Intensitätsverhältnis, ein Befund, der bei den oxidischen Vorstufen nicht auftritt.

Die XANES-spektroskopischen Daten deuten auf oktaedrische Koordination der Co- und Mo-Atome in den sulfidischen Katalysatoren hin; die Übergangsenergien ähneln denen von CoS und MoS₂. Durch EXAFS-Spektroskopie lassen sich die Ergebnisse bestätigen: Die Co-S- und Mo-S-Abstände betragen 2.32 bzw. 2.29 Å (Vergleichswerte von CoS, (NH₄)₂MoS₄ und MoS₂: 2.39, 2.18 bzw. 2.41 Å).

Wir haben die Oberflächen-Spezies zweier sulfidischer Katalysatoren (Co:Mo = 4:12 und 8:12) bestimmt, indem wir bekannte PE-Wirkungsquerschnitte verwendeten und vom Vorliegen von Mo^{IV} und Co^{II} ausgingen. Es ergab sich ein „Überschuß“ an Schwefel: Die Oberflächenzusammensetzung der beiden Proben war durch die Summenformeln CoMo₆S₂₂ bzw. CoMo₂S₁₀ zu beschreiben. Unter der Annahme, daß der überschüssige Schwefel als Disulfid vorliegt, lassen sich beide Spezies mit der allgemeinen Formel CoMo_{2n}(2n+3)S₂²⁻(2n-2)S²⁻ charakterisieren.

Einige unserer Befunde sind in Einklang mit früheren Ergebnissen^[2-4]; erst von uns erkannt und bemerkenswert ist jedoch die mögliche Anwesenheit von S₂²⁻-Ionen an der Oberfläche von Hydrodesulfurierungskatalysatoren. Da Co und Mo als 2⁺- bzw. 4⁺-Ionen oktaedrisch koordiniert vorliegen, nehmen wir an, daß Co, das sich an den Kanten von MoS₂-Schichten^[5] befindet, die Bildung der Disulfidbrücken begünstigt. Das Disulfid-Ion wäre stabilisiert, da das Mo(d₂²)-Band energetisch über dem S₂²⁻(3p⁶)-Band liegt^[6]. Das S₂²⁻(3p⁶)-Band überlappt mit dem höchsten d-Band von Elementen der 8. Nebengruppe wie Cobalt. Kationen dieser Elemente bilden keine starken π -Bindungen, wie sie in MoS₂ existieren, sondern fördern die Entstehung von Disulfidbrücken. Diese Disulfidbrücken könnten bei der Hydrodesulfurierung eine Rolle spielen.

Eingegangen am 29. November 1983 [Z 638]

- [1] P. Ratnaswamy, S. Sivasankar, *Catal. Rev. (Sci. Eng.) 22* (1980) 401.
 [2] K. S. Chung, F. E. Massoth, *J. Catal. 64* (1980) 332.
 [3] B. S. Clausen, H. Topsoe, R. Candia, J. Villadsen, B. Lengeler, J. A. Nielsen, F. Christensen, *J. Phys. Chem. 85* (1981) 3868.
 [4] H. Topsoe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Morup, *J. Catal. 68* (1981) 433.
 [5] T. A. Pecarano, R. R. Chiannelli, *J. Catal. 67* (1981) 430.
 [6] J. B. Goodenough in Proc. 4th Int. Conf. on Chemistry of Molybdenum, Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, MI, USA 1982.

Herstellung und Kristallstruktur von CuCo(CO)₄: ein Carbonylheterometallkomplex mit Cu₄Co₄-Ring**

Von Peter Klüfers*

Bei Strukturuntersuchungen an Verbindungen des Typs E[Co(CO)₄]_n wurden für $n \geq 2$ (E = Zn, Hg, In, Bi) im Kri-

[*] Dr. P. Klüfers

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung, Nordrhein-Westfalen, unterstützt.

[*] Prof. Dr. C. N. R. Rao, Dr. P. R. Sarode, G. Sankar, Dr. A. Srinivasan
Solid State and Structural Chemistry Unit
Indian Institute of Science
Bangalore-560012 (Indien)

Prof. Dr. J. M. Thomas, Dr. S. Vasudevan
Department of Physical Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EP (England)