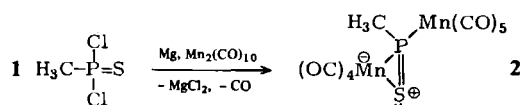


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

## Methyl(thioxo)phosphan: Erzeugung und Abfangreaktion mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ \*\*

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<sup>[1]</sup>. Formal isoelektronisch mit Diphosphenen  $\text{RP}=\text{PR}$  sind Thioxophosphane  $\text{RP}=\text{S}$ , von denen bisher noch keines isoliert werden konnte. Infolge ihres alken<sup>[2]</sup> oder alkinartigen<sup>[3]</sup> Verhaltens eignet sich die  $-\text{P}=\text{S}$ -Funktion für Heterocyclensynthesen. Wir konnten jetzt bei der Einwirkung von Magnesium<sup>[4]</sup> auf Dichlor(methyl)thioxophosphan **1** in Anwesenheit von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  das als Zwischenprodukt gebildete Methyl(thioxo)phosphan abfangen<sup>[5]</sup>, 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  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  spricht die Beobachtung, daß sich bei der Umsetzung von **1** mit  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$  der zweikernige Komplex **2** nur in Spuren nachweisen läßt. Die zur Bildung von  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}_2\text{tBu}_2)]^\ominus$  analoge Addition von  $\text{RP}=\text{S}$  an ein  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Fragment gelang nicht, vielmehr führten unsere Versuche unter Bruch der  $\text{P}=\text{S}$ -Bindung zu Dreikernclustern  $(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ <sup>[7]</sup> ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Luft- und feuchtigkeitsunempfindliche, gelbe Kristalle von **2** (aus Toluol/*n*-Hexan,  $\text{Fp}=104^\circ\text{C}$ ) lösen sich in unpolaren Solventien wenig, in polaren jedoch leicht. Der zweikernige Mangankomplex wurde durch vollständige Elementaranalyse, Massen-, IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren<sup>[8]</sup>, sowie durch Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) charakterisiert. Im  $5\text{-}\mu\text{m}$ -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  $\text{CH}_3$ -Valenz- und -Deformationsschwingungen sowie  $\nu(\text{P}-\text{C})$  des  $\text{CH}_3\text{PS}$ -Liganden zuordnen.

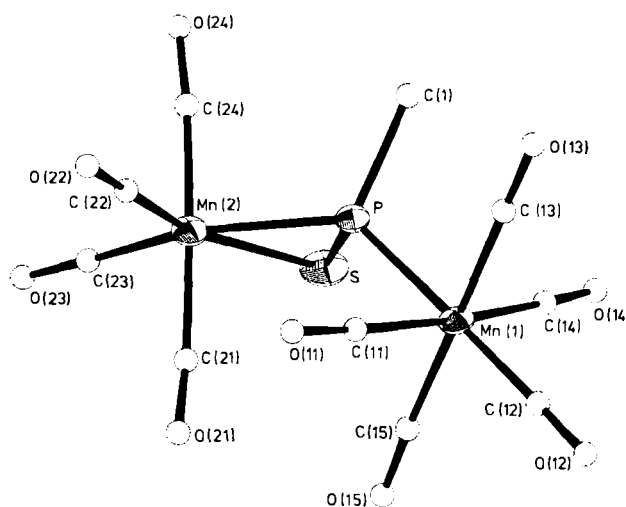


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Monoklin,  $\text{P}2_1/\text{n}$ ,  $a=659.4(3)$ ,  $b=1520.6(3)$ ,  $c=1631.2(3)$  pm,  $\beta=93.29(3)^\circ$ ,  $\rho_{\text{ber}}=1.433$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Die Struktur wurde nach direkten Methoden (Multan) ermittelt,  $R=0.059$  (1801 symmetrieunabhängige 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)phosphan, 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  $\text{P}=\text{S}$ -Funktion deutliche  $\pi$ -Bindungsanteile aufweisen. Die sterisch anspruchsvolle  $(\text{OC})_5\text{Mn}$ -Gruppe bedingt eine starke Aufweitung des  $\text{Mn}-\text{P}-\text{Mn}$ -Winkels.

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

[\*] 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.

- [1] M. Yoshifuji, 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. Couret, J. Escudé, J. Satgé, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4941.
- [2] S. Nakayama, M. Yoshifuji, 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  $\text{MgCl}_2$  und Kalium in THF [4]) und 980 mg (2.5 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 100 mL Tetrahydrofuran (THF) wird bei  $20^\circ\text{C}$  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. Säulenchromato-

graphische Trennung (Silicagel, Akt. I,  $l = 5$  cm,  $\varnothing = 25$  mm, Elutionsmittel  $n$ -Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 : 1) des in 10 mL  $\text{CHCl}_3$  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 ( $\text{PSMn}_2^+$ ). – IR ( $n$ -Hexan): 2124 m, 2071 m, 2064 s, 2038 vs, 2034 vs, 2023 s-vs, 1999 m-s, 1978 s-vs, 1955 s (CO); (KBr): 2970 vw, 2930 vw, 1422 w, 1412 w, 1288 vw, 884 m, 866 w-m ( $\text{CH}_3$ ); 707  $\text{cm}^{-1}$  m (PC). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , rel. TMS):  $\delta = 2.13$  (d,  $^2J_{\text{HP}} = 6.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , rel. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 21.6$ .

## Röntgen-spektroskopische Untersuchungen der Oberfläche von Co-Mo- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, die zur hydrierenden Entschwefelung (Hydrodesulfurierung) verwendet werden, verschiedentlich untersucht<sup>[1]</sup>, ist man von einer genauen Kenntnis des Katalysators noch weit entfernt. Deshalb studierten wir mit Röntgen-spektroskopischen Methoden sulfurierte Co-Mo-Katalysatoren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägern und entsprechende oxidische 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-MoS<sub>2</sub>. Wir fanden, daß die Katalysatoren an den Oberflächen oktaedrisch koordinierte Co<sup>II</sup>- und Mo<sup>IV</sup>-Sulfide enthalten; ferner deuten unsere Befunde auf das Vorliegen von Disulfidbindungen, die bei der Hydrodesulfurierung eine wichtige Rolle spielen könnten.

Co-Mo- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Vorläufer mit einem Co:Mo-Verhältnis zwischen 3:12 und 6:12 zeigen Röntgen-photoelektronenspektroskopisch Mo( $3d_{5/2}$ )-Bindungsenergien ( $232.3 \pm 0.1$  eV) und eine 3d-Spin-Bahn-Aufspaltung von  $3.1 \pm 0.1$  eV, was für Mo<sup>VI</sup>-Spezies charakteristisch ist. Die Co( $2p_{3/2}$ )-Bindungsenergie von  $781.7 \pm 0.1$  eV und die Spin-Bahn-Aufspaltung von  $16.0 \pm 0.1$  eV deuten zusammen mit der Satellitenstruktur 6.2 eV neben dem Hauptpeak darauf hin, daß Cobalt als Co<sup>II</sup> vorliegt. Die durch „X-ray Absorption Near Edge Structure“ (XANES)-Spektroskopie bestimmten Übergangsenergien ähneln denen von Co<sup>II</sup>- und Mo<sup>VI</sup>-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 MoO<sub>3</sub>: 2.12 bzw. 1.86 Å).

Sulfidische Co-Mo- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit Co:Mo-Verhältnissen zwischen 2:12 und 12:12 ergaben Mo( $3d_{5/2}$ )- und Co( $2p_{3/2}$ )-Bindungsenergien von  $228.9 \pm 0.1$  eV bzw.  $778.8 \pm 0.1$  eV, die für Mo<sup>IV</sup> bzw. Co<sup>II</sup> charakteristisch sind. Das Co<sup>II</sup>-Spektrum hat keine Satelliten. Neben den

Mo<sup>IV</sup>- und Co<sup>II</sup>-Banden enthalten die Röntgen-PE-Spektren der sulfidischen Katalysatoren auch Banden der oxidischen Vorstufen (Mo<sup>VI</sup>- und Co<sup>II</sup>-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 MoS<sub>2</sub>. 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, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> und MoS<sub>2</sub>: 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<sup>IV</sup> und Co<sup>II</sup> ausgingen. Es ergab sich ein „Überschuß“ an Schwefel: Die Oberflächenzusammensetzung der beiden Proben war durch die Summenformeln CoMo<sub>6</sub>S<sub>22</sub> bzw. CoMo<sub>2</sub>S<sub>10</sub> zu beschreiben. Unter der Annahme, daß der überschüssige Schwefel als Disulfid vorliegt, lassen sich beide Spezies mit der allgemeinen Formel CoMo<sub>2n</sub>(2n+3)S<sub>2</sub><sup>2-</sup>(2n-2)S<sub>2</sub><sup>2-</sup> charakterisieren.

Einige unserer Befunde sind in Einklang mit früheren Ergebnissen<sup>[2-4]</sup>; erst von uns erkannt und bemerkenswert ist jedoch die mögliche Anwesenheit von S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Ionen an der Oberfläche von Hydrodesulfurierungskatalysatoren. Da Co und Mo als 2<sup>+</sup>- bzw. 4<sup>+</sup>-Ionen oktaedrisch koordiniert vorliegen, nehmen wir an, daß Co, das sich an den Kanten von MoS<sub>2</sub>-Schichten<sup>[5]</sup> befindet, die Bildung der Disulfidbrücken begünstigt. Das Disulfid-Ion wäre stabilisiert, da das Mo( $d_{z^2}$ )-Band energetisch über dem S<sub>2</sub><sup>2-</sup>(3p<sup>6</sup>)-Band liegt<sup>[6]</sup>. Das S<sub>2</sub><sup>2-</sup>(3p<sup>6</sup>)-Band überlappt mit dem höchsten d-Band von Elementen der 8. Nebengruppe wie Cobalt. Kationen dieser Elemente bilden keine starken  $\pi$ -Bindungen, wie sie in MoS<sub>2</sub> 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)<sub>4</sub>: ein Carbonylheterometallkomplex mit Cu<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>-Ring\*\*

Von Peter Klüfers\*

Bei Strukturuntersuchungen an Verbindungen des Typs E[Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> 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)