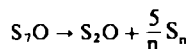


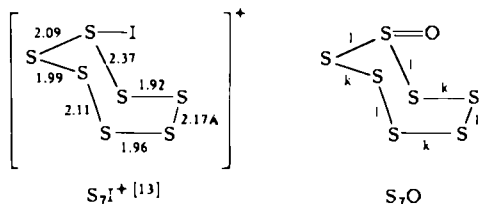
Bestimmung (bei 0°C in CH₂Cl₂) der relativen Molekülmasse (ber. 240; gef. 244) bestätigen die Formel.

S₇O zersetzt sich bei 25°C im diffusen Tageslicht in 24 Stunden vollständig, im Dunkeln jedoch erst innerhalb von mehreren Tagen. Bei –50°C ist die Verbindung längere Zeit unzersetzbar. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 55°C (SO₂-Entwicklung). Bei der Zersetzung unter Normaldruck entstehen SO₂ und polymerer Schwefel, der – nach seinem Raman-Spektrum zu urteilen – nur wenig S₈ enthält. Die massenspektrometrisch^[4] untersuchte Zersetzung im Hochvakuum verläuft wie beim S₈O^[5] nach:



Nachgewiesen wurden die Ionen SO⁺, S₂O⁺ und S_n⁺ (n = 1 bis 8; S₂⁺ am häufigsten, gefolgt von S₃⁺), jedoch trat kein Molekülion auf (Probentemperatur 60°C).

Das bei –90°C aufgenommene Raman-Spektrum^[4] von S₇O konnte durch Vergleich mit den Spektren von S₇^[6] und S₈O^[7] zugeordnet werden und erlaubt einige Aussagen zur Molekülstruktur. Das Molekül S₇ gehört zur Punktgruppe C₁^[8], der daher auch S₇O angehören muß, d. h. alle 18 Normalschwingungen sind raman-aktiv. Davon konnten 17 identifiziert werden (Tabelle 1), nämlich ν_{SO} (das im Kristall in drei Komponenten aufgespalten ist)^[9], 1 δ_{SSO}, 7 ν_{SS} und die 8 Deformations- und Torsionsschwingungen des Ringes. Da die Spektren von S₇ und S₇O im Bereich der Ringdeformationsschwingungen sehr ähnlich sind, müssen beiden Verbindungen Ringe der gleichen Konformation zugrunde liegen. Dagegen besteht bei den SS-Valenzschwingungen keine Ähnlichkeit, was auf den Einfluß des Sauerstoff-Atoms zurückzuführen ist (vgl. das Paar S₈/S₈O^[7b, 10]). Die aus den Wellenzahlen der SS-Valenzschwingungen ermittelbaren SS-Kernabstände^[11] betragen: 1.93, 1.97, 1.99, 2.11, 2.14, 2.17 und 2.19 Å [drei kurze (k) und vier lange (l) Bindungen verglichen mit dem Einfachbindungsabstand von 2.06 Å^[12]]. S₇O ähnelt damit dem isoelektronischen Kation S₇I⁺, das kürzlich als Hexafluoroantimonat isoliert und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde^[13]. Der SO-Kernabstand ergibt sich aus ν_{SO} über die nach dem Zweimassemmodell^[14] berechnete Valenzkraftkonstante^[15] zu 1.48 Å.



lyse charakterisiert wurde^[13]. Der SO-Kernabstand ergibt sich aus ν_{SO} über die nach dem Zweimassemmodell^[14] berechnete Valenzkraftkonstante^[15] zu 1.48 Å.

Tabelle 1. Wellenzahlen und Intensitäten der Normalschwingungen im Raman-Spektrum von kristallinem S₇O (cm⁻¹; Probentemperatur –90°C, spektrale Spaltbreite 1.5 cm⁻¹, Intensitäten: vs sehr stark, s stark, m mittel, w schwach, vw sehr schwach: ν Valenz-, δ Deformations-, τ Torsionsschwingung).

1113 vw	ν _{SO}	390 w	δ _{SSO}	209 w	δ _{Ring} und τ _{Ring}
1102 w		372 w-m		193 m	
1098 vw		345 m		165 s	
575 m	ν _{SS}	325 vs	ν _{SS}	158 m	
534 w		292 s		129 w-m	
517 m		281 m			
402 w		232 s			

Die Darstellung von S₇O wirft die Frage auf, ob das hypothetische, mit S₇O isoelektronische und mit Cyclooctaschwefel isomere S₇S als Komponente des flüssigen oder gasförmigen Schwefels in Betracht zu ziehen ist.

Arbeitsvorschrift

0.91 g H₂O₂ (80 %) werden in 95 ml CH₂Cl₂ (durch Säulenchromatographie an basischem Al₂O₃ gereinigt) suspendiert und bei 0°C unter intensivem Rühren mit 4.4 ml (CF₃CO)₂O versetzt. Man erwärmt auf 25°C und rührt, bis keine H₂O₂-Tröpfchen mehr zu erkennen sind. – 272 mg S₇ werden in 80 ml reinstem CH₂Cl₂ bei 0°C gelöst und vor Lichtzutritt geschützt. Bei –20°C werden innerhalb von 15 min 5.6 ml der CF₃CO₃H-Lösung unter Rühren zugetropft. Die goldgelbe Mischung wird 1 Stunde gerührt und dann auf –70°C abgekühlt, wobei 130 mg S₇O (45 %) auskristallisieren, die auf einer gekühlten Glasfritte bei –30°C unter Feuchtigkeitsausschluß gesammelt, mit wenig kaltem CH₂Cl₂ gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Umkristallisation erforderlichenfalls aus 50 ml CH₂Cl₂ durch Lösen bei 0°C und Abkühlen auf –80°C.

Eingegangen am 14. Oktober 1976 [Z 580]

CAS-Registry-Nummern:

S₇O: 60828-66-2, (CF₃CO)₂O: 407-25-0 S₇: 21459-04-1.

- [1] 45. Mitteilung über Schwefelverbindungen. – 44. Mitteilung: R. Steudel, F. Rose u. J. Pickardt, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] R. Steudel u. J. Latte, Angew. Chem. 86, 648 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 603 (1974); Chem. Ber., im Druck.
- [3] M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf u. E. Wilhelm, Angew. Chem. 80, 660 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 632 (1968).
- [4] IR-Spektrometer 325 von Perkin-Elmer; Raman-Spektrometer Cary 82 von Varian mit Krypton-Laser (647.1 nm); Massenspektrometer 711 von Varian (70 eV Elektronenenergie, 220°C Ionenquellentemperatur).
- [5] R. Steudel u. M. Rehsch, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 252 (1975).
- [6] M. Gardner u. A. Roystad, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 599; R. Steudel u. F. Schuster, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] a) R. Steudel u. M. Rehsch, J. Mol. Spectrosc. 51, 334 (1974); b) R. Steudel u. D. F. Eggers, Spectrochim. Acta 31 A, 871 (1975).
- [8] I. Kawada u. E. Hellner, Angew. Chem. 82, 390 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 379 (1970); R. Steudel, Spectrochim. Acta 31 A, 1065 (1975).
- [9] S₇O löst sich gut in CS₂; diese Lösung zeigt im IR-Spektrum nur eine SO-Valenzschwingung, und zwar bei 1129 cm⁻¹.
- [10] P. Luger, H. Bradaczek, R. Steudel u. M. Rehsch, Chem. Ber. 109, 180 (1976).
- [11] R. Steudel, Z. Naturforsch. 30b, 281 (1975).
- [12] R. Steudel, Angew. Chem. 87, 683 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 655 (1975).
- [13] J. Pussmore, P. Taylor, T. Whidden u. P. White, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 689, und persönliche Mitteilung.
- [14] Bezüglich der Berechtigung dieser Näherung siehe R. Steudel, Z. Naturforsch. 25b, 156 (1970); 26b, 750 (1971).
- [15] J. Gillespie u. E. A. Robinson, Can. J. Chem. 41, 2074 (1963).

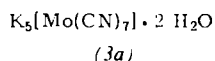
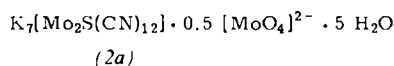
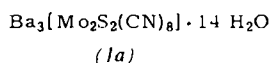
Reaktion von Molybdat(VI) mit Cyanid-Ionen und Schwefelwasserstoff

Von Michael G. B. Drew, Philip C. H. Mitchell und Christopher F. Pygall[*]

Molybdän-Schwefel-Komplexe können Modelle für die Bindung des Schwefels in molybdän-haltigen Enzymen (z. B. Xanthin-Oxidase) sein. Wir haben daher die bei der Reaktion von wäßrigen Molybdat(VI)-Lösungen mit H₂S und CN⁻ entstehenden komplexen Anionen (1)^[1] und (2)^[2] in Form ihrer Salze (1a) und (2a) röntgenographisch untersucht^[3]. Außerdem gelang es uns, ein weiteres Produkt dieser Reaktion, nämlich das neue Heptacyanomolybdat(II)-Anion (3), in Form seines Kaliumsalzes (3a) zu isolieren und strukturell zu cha-

[*] Dr. M. G. B. Drew, Dr. P. C. H. Mitchell [*], Dipl.-Chem. C. F. Pygall
Department of Chemistry, The University
Whiteknights, Reading RG6 2AD (England)

[*] Korrespondenzautor.



Charakterisieren^[4]. Es hat die Gestalt einer pentagonalen Bipyramide.

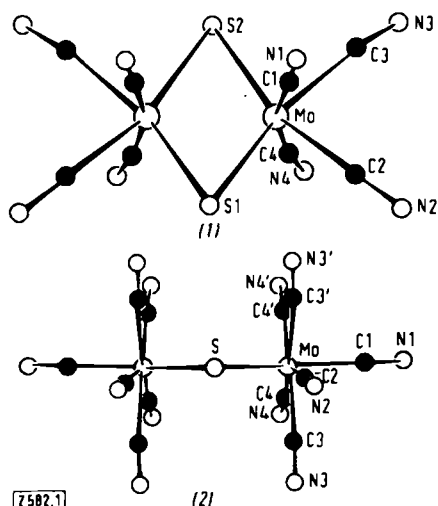


Abb. 1. Strukturen der Anionen (1) und (2).

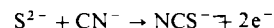
Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenanalyse. Das Anion (1) enthält eine ebene Mo_2S_2 -Gruppe. Die Mo—S-Bindungen [2.36(1) und 2.37(1) Å] sind etwa gleich lang wie in Di- μ -sulfidomolybdän(v)-Komplexen^[5], wogegen der Mo—Mo-Abstand [2.644(5) Å] kürzer und die Winkel Mo—S—Mo [67.9(3) und 68.3(3)°] kleiner sind. Wir ordnen die IR-Banden bei 444 und 320 cm^{-1} den Schwingungen der MoS_2Mo -Gruppe zu.

Im Anion (2) bilden die Liganden der siebenfach koordinierten, durch ein Schwefel-Atom in axialer Position verbrückten Molybdän-Atome pentagonale Bipyramiden. Die Mo—S-Bindungen sind außergewöhnlich kurz [2.172(5) Å] und innerhalb der Fehlergrenze ebenso lang wie im $[\text{MoS}_4]^{2-}$ ^[6]. Der Winkel Mo—S—Mo ist 169.5(3)°. Das Anion (2) ist das erste Beispiel eines Molybdän-Komplexes mit nur einer Schwefelbrücke. Seine bisher unsicher zugeordnete IR-Bande bei

623 cm^{-1} ^[2] gehört zur asymmetrischen MoS-Mo-Schwingung [wir berechneten für $\nu_{\text{as}}(\text{Mo—S—Mo})$ ca. 600 cm^{-1}].

Mit den Ergebnissen der Röntgenanalyse und der Isolierung des Salzes (3a) läßt sich auch der Verlauf der Reaktion zwischen $[\text{MoO}_4]^{2-}$, H_2S und CN^- verstehen: In Abwesenheit von Sauerstoff bilden sich (1) und (3), in Anwesenheit von Sauerstoff reagieren diese weiter zu (2). Das Anion (4) war als Zwischenstufe bekannt^[7]. Die Reaktion ist als Reduktion von Mo^{VI} zu Mo^{II} in wäßriger Lösung unter milden Bedingungen bemerkenswert. Offenbar stabilisieren die Cyanid-Ionen das Mo^{II} , denn mit Liganden, die Sauerstoff oder Stickstoff als Donoratome enthalten, bleibt die Reduktion in wäßriger Lösung beim Mo^{III} stehen.

Weiterhin ist die Mo^{VI} -Reduktion unter Thiocyanat-Bildung



insofern interessant, als die Desaktivierung des molybdän-haltigen Enzyms Xanthin-Oxidase durch Cyanid-Ionen nach dem gleichen Schema verläuft^[8]. Zusammen mit anderen Beobachtungen läßt sich daraus schließen, daß der „labile Schwefel“ der Xanthin-Oxidase ein terminal an Mo gebundenes Sulfid-Ion ist.

Arbeitsvorschrift

Man löst 7.0 g MoO_3 in 100 ml Wasser, die 5.8 g KOH enthalten, fügt 25.3 g KCN hinzu und befreit die Lösung von Sauerstoff, indem man sie in einem Schlenk-Rohr, das ein mit einer Fritte aus gesintertem Glas versehenes Gaseinleitungsrohr besitzt, wiederholt durch Evakuieren entgast und unter eine Stickstoff-Atmosphäre bringt. Anschließend leitet man 30 min lang H_2S durch die Lösung. Beim Stehen über Nacht scheidet sich $\text{K}_6[\text{Mo}_2\text{S}_2(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Form blauer Kristalle ab, von denen abfiltriert wird. Beim Abkühlen mit Eis bilden sich weitere blaue Kristalle und daneben gelbe Kristalle von $\text{K}_5[\text{Mo}(\text{CN})_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Aus $\text{K}_6[\text{Mo}_2\text{S}_2(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erhält man das Barium-Salz (1a) durch fraktionierende Kristallisation in Gegenwart von BaCl_2 .

Verbindung (2a) wurde nach^[2] gewonnen. Entfernt man das verunreinigende Molybdat, so bilden sich keine Kristalle.

Eingegangen am 9. August 1976,
in erweiterter Fassung am 15. Oktober 1976 [Z 582]

- [1] E. Crepac, Gazz. Chim. Ital. 58, 391 (1928).
- [2] A. Müller u. P. Christophliemk, Angew. Chem. 81, 752 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 753 (1969).
- [3] Diffraktometer: General Electric XRD 5. - (1a): 1339 unabhängige Reflexe ($R=0.09$), Raumgruppe $P2_1$, $a=8.930(6)$, $b=17.432(21)$, $c=10.029(8)$ Å, $\beta=99.3(1)^\circ$, $Z=2$. - (2a): 1936 unabhängige Reflexe ($R=0.068$), Raumgruppe $Pmmn$, $a=15.089(10)$, $b=11.753(9)$, $c=9.113(8)$ Å, $Z=2$.
- [4] M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell u. C. F. Pygall, J. Chem. Soc. Dalton Trans., im Druck.
- [5] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975); B. Spirack u. Z. Dori, Coord. Chem. Rev. 17, 99 (1975).
- [6] H. Schüpfer, G. Schäfer u. A. Weiss, Z. Naturforsch. Teil B 19, 76 (1964).
- [7] V. W. Day u. J. F. Hoard, J. Am. Chem. Soc. 90, 3374 (1968).
- [8] V. Massey, H. Komai, G. Palmer u. G. B. Elion, J. Biol. Chem. 254, 2837 (1970).

