

**[Mo₄(NO)₄(S₂)₆O]²⁻, ein neuartiger
hochsymmetrischer Mehrkernkomplex mit zwei
„henkelförmig“ sowie vier „dachförmig“
koordinierten S₂²⁻-Brücken-Liganden an einem
tetragonalen Mo₄-Disphenoid****

Von Achim Müller*, Werner Eltzner, Hartmut Bögge
und Sabyasachi Sarkar

Die Molybdän-Schwefel-Chemie ist voller Überraschungen. Dies gilt besonders für Komplexe mit S₂²⁻-Liganden^[1a,c]. So findet man z. B. in [Mo₄(NO)₄(S₂)₅S₃]⁴⁻ 1 bemerkenswerterweise S-Atome in fünf Bindungszuständen^[1a,c] (Strukturdaten bei^[1c]).

In den nun isolierten Komplexen des Anions [Mo₄(NO)₄(S₂)₆O]²⁻ 2 ist ein (Metall)₄-Aggregat (tetragonales Disphenoid) über ein neuartiges Brückensystem verknüpft. 2 hat zwar eine sehr ähnliche Stöchiometrie wie 1, jedoch eine völlig andere Struktur (vgl. Fig. 1) mit zwei anderen Typen von S₂²⁻-Liganden (darunter dem „henkelförmigen“, der vorher erst in einem Komplex gefunden wurde^[2]). Somit enthalten 1 und 2 vier (!) Arten verschiedener koordinierter S₂²⁻-Liganden (vgl. ^[3]).

Die isostrukturellen Verbindungen (NH₄)₂[Mo₄(NO)₄(S₂)₆O]·2H₂O 2a und NH₄K[Mo₄(NO)₄(S₂)₆O]·2H₂O 2b lassen sich durch Einleiten von H₂S in eine wäßrige alkalische Lösung erhalten, in der das Reaktionsprodukt aus MoO₄²⁻ und NH₂OH·HCl (bisher nicht charakterisierter Hydroxylamin-Komplex) gelöst ist. 2a und 2b, schwarze Kristalle, wurden elementaranalytisch, schwingungsspektroskopisch, durch magnetische Messungen sowie röntgenographisch charakterisiert.

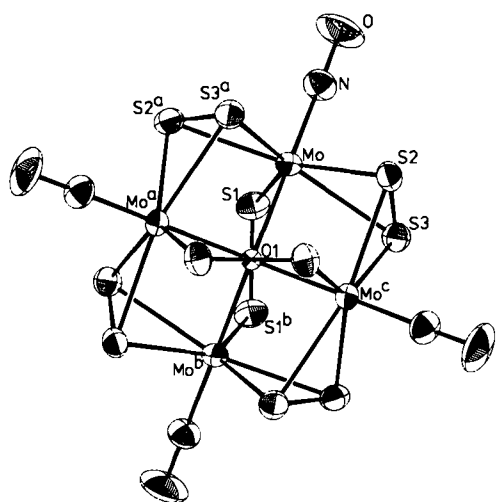


Fig. 1. Molekülstruktur von 2 in Kristallen von 2a und 2b (S2S3 ≙ „dachförmig“; S1S1 ≙ „henkelförmig“). 2a: Raumgruppe I4₁/a; a = 10.396(3), c = 22.912(5) Å; Z = 4; 1171 beobachtete Reflexe; MoK_α-Strahlung; R = 0.057.

Im Anion 2 (Fig. 1) bilden die Mo-Atome ein tetragonales Disphenoid (Mo—Mo (kurz): 3.309(1), Mo—Mo (lang): 3.942(2)), über dessen Kanten zwei henkelförmige (S—S: 2.079(5)) und vier dachförmige S₂²⁻-Liganden

[*] Prof. Dr. A. Müller, W. Eltzner, Dr. H. Bögge, Dr. S. Sarkar
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Minister für Wissenschaft und Forschung (NRW) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(S—S = 2.061(3)) angeordnet sind. Im Zentrum befindet sich ein O-Atom (Mo—O: 2.163(1)). Da an jedem Mo-Atom weiterhin ein NO-Ligand (Mo—N: 1.772(8); N—O: 1.205(10) Å; Mo—N—O: 179.0(9)°) koordiniert ist, ergibt sich eine pentagonal-bipyramidale Umgebung für jedes Metallzentrum. 2 ist diamagnetisch, die Elektronen-Konfiguration ist [MoNO]⁴. Die 18-Elektronenregel für Mo wird formal erfüllt, wenn jede Bindung der weiteren Liganden ein Elektronenpaar zur Verfügung stellt. Es ist bemerkenswert, daß das Anion 2 trotz des Aufbaus aus vier Atomsorten die hohe S₄-Symmetrie hat. Der Strukturvergleich von 1 und 2 ergibt, daß sich in 1 aus räumlichen Gründen das μ₄-S-Atom außerhalb und in 2 das μ₄-O-Atom innerhalb des Mo₄-Systems befindet.

Eingegangen am 17. August 1981

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 153a]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:

Angew. Chem. Suppl. 1982, 1167–1176

[1] Vgl. a) Übersichtsartikel: A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934; c) A. Müller, R. G. Bhattacharyya, W. Eltzner, N. Mohan, A. Neumann, S. Sarkar in H. F. Barry, P. C. H. Mitchell: *Proc. 3rd Int. Conf. Molybdenum*. Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, 1979, S. 59 (mit experimentellen Details zur Herstellung zahlreicher S₂²⁻-Komplexe).

[2] G. T. Kubas, T. G. Spiro, A. Terzis, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 273; A. Terzis, R. Rivest, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2132.

[3] Vgl. auch A. Müller, W. Jaegermann, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2631; A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.

**Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen und
Umwandlung des Metall-Aggregats [Mo₄(S₂)₄(S₂)₂]
durch Atom-Transfer- sowie Redox-Reaktionen an
nichtäquivalenten Liganden;
über [Mo₄S₄(NO)₄(CN)₈]⁸⁻
mit zentraler cubanartiger Einheit****

Von Achim Müller*, Werner Eltzner, William Clegg und
George M. Sheldrick

Reaktionen von Molybdän-Schwefel-Verbindungen mit CN⁻ sind im Zusammenhang mit der Evolution von Mo-Enzymen^[1] und allgemeinen präbiotischen Problemen^[2] diskutiert worden; die Reaktion von Mo-η-S₂²⁻-Gruppen ist von bioanorganischem Interesse^[3]. Thio(cyano)metallate waren möglicherweise für die chemische Evolution wichtig^[2].

Wir berichten über Reaktionen der nichtäquivalenten S₂²⁻-Brücken-Liganden im tetranuclearen Anion [Mo₄(NO)₄(S₂)₄(S₂)₂O]²⁻ 1^[4]. Die Mo bilden in 1 ein tetragonales Disphenoid ohne Mo—Mo-Bindungen mit zwei verbrückenden „henkelförmigen“ und vier „dachförmigen“ S₂²⁻-Liganden; 1 reagiert mit KCN zum roten kristallinen K₈[Mo₄S₄(NO)₄(CN)₈]·4H₂O 2, das das cubanartige Cluster-Anion 3 enthält^[***]. An dieser Reaktion sind

[*] Prof. Dr. A. Müller, W. Eltzner
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Prof. G. M. Sheldrick, Dr. W. Clegg
Institut für Anorganische Chemie der Universität
D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Minister für Wissenschaft und Forschung (NRW) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[***] Anmerkungen bei der Korrektur: Als Hauptprodukt entsteht eine gelbe Spezies (sehr wahrscheinlich der weniger interessante Zweikernkomplex [Mo₂(NO)₂S₂(CN)₆]⁶⁻ mit jeweils einem zusätzlichen CN⁻-Liganden in *trans*-Stellung zu NO), die allerdings unter den Herstellungsbedingungen für 2 wegen größerer Löslichkeit nicht isoliert wurde.

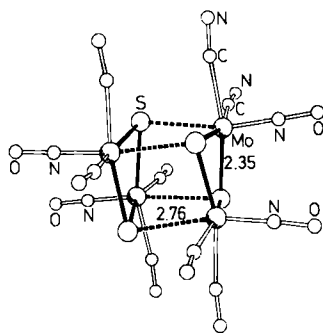
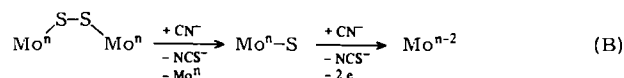
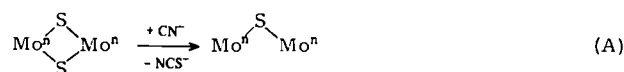


Fig. 1. Struktur von **3** in Kristallen von **2**. Raumgruppe $P4_2/nmc$; $a = 12.333(6)$, $c = 11.553(4)$ Å; $Z = 2$; 864 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$; $R = 0.060$ ($R_w = 0.056$). **3** nimmt eine spezielle Lage mit der Punktsymmetrie D_{2d} ($\bar{4}2m$) ein und hat drei Orientierungen im Gitter.

Atom-Transfer- und Redox-Prozesse beteiligt; es werden zwei Mo—Mo-Bindungen geknüpft. **2** wurde durch Kristallstrukturanalyse (Fig. 1), magnetische Messungen sowie IR-, Raman- und XPS-Spektroskopie charakterisiert.

An jedes Mo-Atom des zentralen Mo_4S_4 -Systems in **3** sind ein NO-Ligand ($Mo-NO = 1.76(2)$) und zwei CN^- -Liganden ($Mo-CN = 2.21(2)$) koordiniert. Die *trans* zu NO befindlichen Mo—S-Bindungen ($2.76(2)$) sind deutlich länger als die *cis*-ständigen ($2.35(2)$), so daß die zentrale Einheit von **3** auch durch zwei verknüpfte Mo_2S_2 -Vierecke (mit Metall-Metall-Bindungen: $(Mo-Mo) = 2.99(3)$) beschrieben werden kann ($Mo-Mo$ (lang) = $3.67(4)$ Å). (Angabe sind Mittelwerte für die entsprechend einer Fehlordnung auftretenden drei Lagen von **3** im Kristall mit geschätzten Standardabweichungen.) Die hohe negative Ladung des diamagnetischen Anions **3** führt zu hoher Elektronendichte an den NO-Liganden und damit zu einer außerordentlich niedrigen $\nu(NO)$ -Frequenz (1450 cm^{-1} in KBr).



Außer **3** gibt es nur wenige polynucleare Nitrosylkomplexe. Besonders bemerkenswert ist die Umwandlung von **1** mit der $\{Mo_4(S_2)_4(S_2)_2\}$ -Einheit zu **3** mit einer Mo_4S_4 -Einheit. Wahrscheinlich reagieren die vier „dachförmigen“ S_2^{2-} -Liganden nach (A) (ohne Änderung der Wertigkeit von Mo) und die beiden „henkelförmigen“ nach (B). Reaktion (B) führt dazu, daß zwei Mo—Mo-Bindungen geknüpft werden. Nach S-Transfer gemäß (A) ist der verbrückende S^{2-} -Ligand der $MoSMo$ -Gruppe wie erwartet inert gegenüber weiterem nucleophilem CN^- -Angriff. Die Dreibindigkeit des Schwefels (wie ursprünglich im „dachförmigen“ Liganden) wird durch Knüpfen einer weiteren Mo—S-Bindung, die zur Pseudo-Cuban-Struktur führt, wiederhergestellt.

Eingegangen am 17. September 1981
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 153 b]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1177–1185

- [1] P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, *J. Biochem.* 11 (1979) 25.
[2] M. T. Beck, *Naturwissenschaften* 64 (1977) 91; H. Sigel: „Prebiotic Coordination Chemistry; The Possible Role of Transition Metal Complexes in

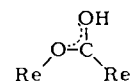
the Chemical Evolution“ in: *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 7, Marcel Dekker, New York 1978.

- [3] A. Müller, U. Reinsch, *Angew. Chem.* 92 (1980) 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 72; vgl. auch M. N. Hughes: *The Inorganic Chemistry in Biological Processes*, 2. Aufl., Wiley, New York 1981.
[4] A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, S. Sarkar, *Angew. Chem.* 94 (1982) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982), Nr. 7.

Ein μ_3 - CO_2 -verbrückter, vierkerniger Carbonylrhenium-Komplex: $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2^{2-}$

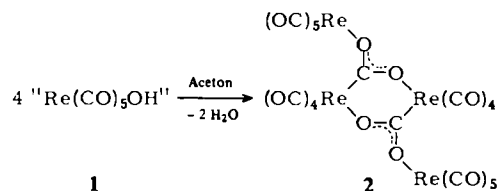
Von Wolfgang Beck*, Klaus Raab, Ulrich Nagel und Manfred Steimann

Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium ist eine besonders reaktive Ausgangsverbindung für Umsetzungen mit σ - und π -Donoren^[1]. Bei der Reaktion von $(OC)_5ReBF_3$ mit wäßriger Alkalilösung ($20^\circ C$, Molverhältnis $(OC)_5ReBF_3/NaOH \approx 1$) fällt ein farbloses, am Licht sich langsam blaßgelb verfärbendes Produkt der analytischen Zusammensetzung „ $Re(CO)_5OH$ “ **1** aus (Ausbeute 95%); dabei wird – wie durch potentiometrische Titration festgestellt wurde – ein Äquivalent OH^- pro Re verbraucht. **1** enthält nach dem IR-Spektrum (νCO_2 : 1458 s , 1180 s , 1165 Sh cm^{-1} in KBr; diese Banden verschieben sich bei Deuterierung nur um maximal 5 cm^{-1}) das Strukturelement



Die Carboxygruppe in **1** entsteht durch die seit langem bekannte „Basenreaktion“^[2] des Metallcarbonyls, d. h. durch nucleophilen Angriff des Hydroxid-Ions an einem Kohlenmonoxid-Liganden. Thermolyse ($100-150^\circ C$) von **1** ergibt $[Re(CO)_5OH]_4^{13}$ und CO; oberhalb $200^\circ C$ läßt sich nach raschem Aufheizen CO_2 im Massenspektrum nachweisen. Bei Einwirkung von Salzsäure entsteht aus **1** praktisch quantitativ $(OC)_5ReCl$.

Aus der Lösung von **1** in Aceton ($20^\circ C$) wurde die kristalline, farblose und luftbeständige Verbindung **2** erhalten (Ausbeute 56%). IR: 2148 m , 2088 m , 2039 vs , 1992 Sh , 1983 s , 1965 Sh , 1936 s , 1891 w cm^{-1} (νCO) in THF; 1380 s , 1295 m , 1260 w cm^{-1} (νCO_2) in KBr. Im Massenspektrum ($140^\circ C$) von **2** wird mit der höchsten Masse das Fragment $[Re_2(CO)_{10}O]^+$ ($= [(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]^+$) gefunden. Die Röntgen-Strukturanalyse ergab für **2** ein vierkerniges Gerüst mit CO_2 -Brücken, wobei an jedes Atom der beiden CO_2 -Liganden ein Rheniumatom mit Edelgaselektronenkonfiguration gebunden ist (Fig. 1).



[*] Prof. Dr. W. Beck, K. Raab, Dr. U. Nagel, M. Steimann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] 10. Mitteilung über Metallorganische Lewis-Säuren. – 9. Mitteilung: B. Olgemöller, H. Bauer, H. Löbermann, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.*, im Druck.