

**[Mo<sub>4</sub>(NO)<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O]<sup>2-</sup>**, ein neuartiger hochsymmetrischer Mehrkernkomplex mit zwei „henkelförmig“ sowie vier „dachförmig“ koordinierten S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Brücken-Liganden an einem tetragonalen Mo<sub>4</sub>-Disphenoid\*\*

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

Die Molybdän-Schwefel-Chemie ist voller Überraschungen. Dies gilt besonders für Komplexe mit S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden<sup>[1a,c]</sup>. So findet man z. B. in [Mo<sub>4</sub>(NO)<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>5</sub>S<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> 1 bemerkenswerterweise S-Atome in fünf Bindungszuständen<sup>[1a,c]</sup> (Strukturdaten bei<sup>[1c]</sup>).

In den nun isolierten Komplexen des Anions [Mo<sub>4</sub>(NO)<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O]<sup>2-</sup> 2 ist ein (Metall)<sub>4</sub>-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 S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden (darunter dem „henkelförmigen“, der vorher erst in einem Komplex gefunden wurde<sup>[2]</sup>). Somit enthalten 1 und 2 vier (!) Arten verschieden koordinierter S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden (vgl. <sup>[3]</sup>).

Die isostrukturellen Verbindungen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Mo<sub>4</sub>(NO)<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O]·2H<sub>2</sub>O 2a und NH<sub>4</sub>K[Mo<sub>4</sub>(NO)<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O]·2H<sub>2</sub>O 2b lassen sich durch Einleiten von H<sub>2</sub>S in eine wäßrige alkalische Lösung erhalten, in der das Reaktionsprodukt aus MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und NH<sub>2</sub>OH·HCl (bisher nicht charakterisierter Hydroxylamin-Komplex) gelöst ist. 2a und 2b, schwarze Kristalle, wurden elementaranalytisch, schwingungsspektroskopisch, durch magnetische Messungen sowie röntgenographisch charakterisiert.

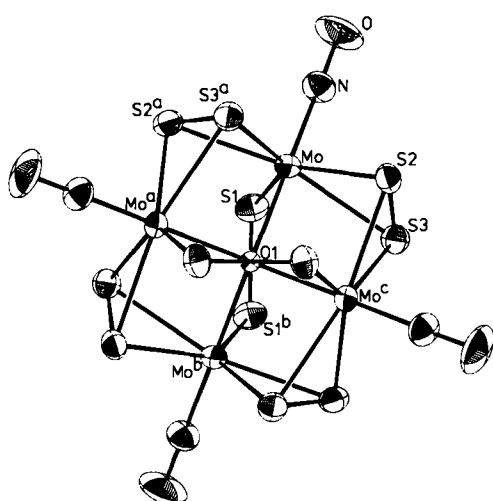


Fig. 1. Molekülstruktur von 2 in Kristallen von 2a und 2b (S<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ≈ „dachförmig“; S<sub>1</sub>S<sub>1</sub>' ≈ „henkelförmig“). 2a: Raumgruppe I<sub>4</sub>/a; a = 10.396(3), c = 22.912(5) Å; Z = 4; 1171 beobachtete Reflexe; MoK<sub>α</sub>-Strahlung; R = 0.057.

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 S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-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}<sup>4</sup>. 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 S<sub>4</sub>-Symmetrie hat. Der Strukturvergleich von 1 und 2 ergibt, daß sich in 1 aus räumlichen Gründen das μ<sub>4</sub>-S-Atom außerhalb und in 2 das μ<sub>4</sub>-O-Atom innerhalb des Mo<sub>4</sub>-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; b) 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 S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-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 [Mo<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(S'<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] durch Atom-Transfer- sowie Redox-Reaktionen an nichtäquivalenten Liganden;  
über [Mo<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(NO)<sub>4</sub>(CN)<sub>8</sub>]<sup>8-</sup>  
mit zentraler cubanartiger Einheit\*\***

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

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

Wir berichten über Reaktionen der nichtäquivalenten S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Brücken-Liganden im tetranuclearen Anion [Mo<sub>4</sub>(NO)<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(S'<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup> 1<sup>[4]</sup>. Die Mo bilden in 1 ein tetragonales Disphenoid ohne Mo-Mo-Bindungen mit zwei verbrückenden „henkelförmigen“ und vier „dachförmigen“ S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden; 1 reagiert mit KCN zum roten kristallinen K<sub>8</sub>[Mo<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(NO)<sub>4</sub>(CN)<sub>8</sub>] · 4H<sub>2</sub>O 2, das das cubanartige Cluster-Anion 3 enthält<sup>\*\*\*</sup>. 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 [Mo<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(CN)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup> mit jeweils einem zusätzlichen CN<sup>-</sup>-Liganden in trans-Stellung zu NO), die allerdings unter den Herstellungsbedingungen für 2 wegen größerer Löslichkeit nicht isoliert wurde.

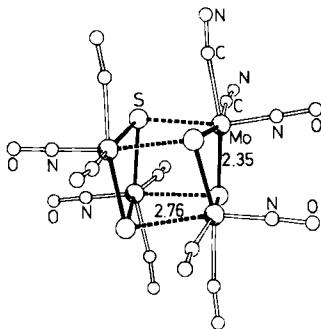
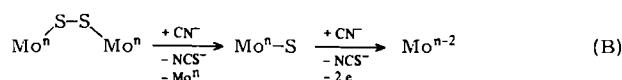
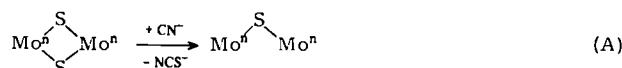


Fig. 1. Struktur von 3 in Kristallen von 2. Raumgruppe  $P4_3/nmc$ ;  $a = 12.333(6)$ ,  $c = 11.553(4)$  Å;  $Z = 2$ ; 864 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ;  $R = 0.060$  ( $R_e = 0.056$ ). 3 nimmt eine spezielle Lage mit der Punktsymmetrie  $D_{2d}$  (42m) ein und hat drei Orientierungen im Gitter.

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<sup>-</sup>-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). (Angaben 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<sup>-1</sup> in KBr).



Außer 3 gibt es nur wenige polynukleare Nitrosylkomplexe. Besonders bemerkenswert ist die Umwandlung von 1 mit der  $\{\text{Mo}_4(\text{S}_2)_4(\text{S}_2)_2\}$ -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<sup>-</sup>-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

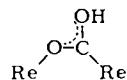
the Chemical Evolution“ in: *Metal Ions in Biological Systems*. Vol. 7, Marcel Dekker, New York 1978.

- [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 $\mu_3$ -CO<sub>2</sub>-verbrückter, vierkerniger Carbonylrhenium-Komplex: $[(OC)_5\text{Re}(\text{CO}_2)\text{Re}(\text{CO})_4]_2^{**}$

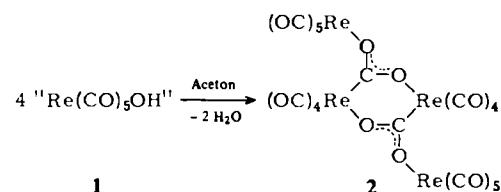
Von Wolfgang Beck\*, Klaus Raab, Ulrich Nagel und Manfred Steimann

Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium ist eine besonders reaktive Ausgangsverbindung für Umsetzungen mit  $\sigma$ -und  $\pi$ -Donoren<sup>[1]</sup>. Bei der Reaktion von  $(OC)_5\text{ReFBF}_3$  mit wässriger Alkalilösung (20 °C, Molverhältnis  $(OC)_5\text{ReFBF}_3/\text{NaOH} \approx 1$ ) fällt ein farbloses, am Licht sich langsam blaßgelb verfärbendes Produkt der analytischen Zusammensetzung „ $\text{Re}(\text{CO})_5\text{OH}$ “ 1 aus (Ausbeute 95%); dabei wird – wie durch potentiometrische Titration festgestellt wurde – ein Äquivalent OH<sup>-</sup> pro Re verbraucht. 1 enthält nach dem IR-Spektrum ( $\nu\text{CO}_2$ : 1458 s, 1180 s, 1165 Sh cm<sup>-1</sup> in KBr; diese Banden verschieben sich bei Deuterierung nur um maximal 5 cm<sup>-1</sup>) das Strukturelement



Die Carboxygruppe in 1 entsteht durch die seit langem bekannte „Basenreaktion“<sup>[2]</sup> des Metallcarbonyls, d. h. durch nucleophilen Angriff des Hydroxid-Ions an einem Kohlenmonoxid-Liganden. Thermolyse (100–150 °C) von 1 ergibt  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_4^{[3]}$  und CO; oberhalb 200 °C läßt sich nach raschem Aufheizen  $\text{CO}_2$  im Massenspektrum nachweisen. Bei Einwirkung von Salzsäure entsteht aus 1 praktisch quantitativ  $(OC)_5\text{ReCl}$ .

Aus der Lösung von 1 in Aceton (20 °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<sup>-1</sup> ( $\nu\text{CO}$ ) in THF; 1380 s, 1295 m, 1260 w cm<sup>-1</sup> ( $\nu\text{CO}_2$ ) in KBr. Im Massenspektrum (140 °C) von 2 wird mit der höchsten Masse das Fragment  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\text{O}]^+$  (=  $[(OC)_5\text{Re}(\text{CO}_2)\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ ) gefunden. Die Röntgen-Strukturanalyse ergab für 2 ein vierkerniges Gerüst mit  $\text{CO}_2$ -Brücken, wobei an jedes Atom der beiden  $\text{CO}_2$ -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.