

**[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.

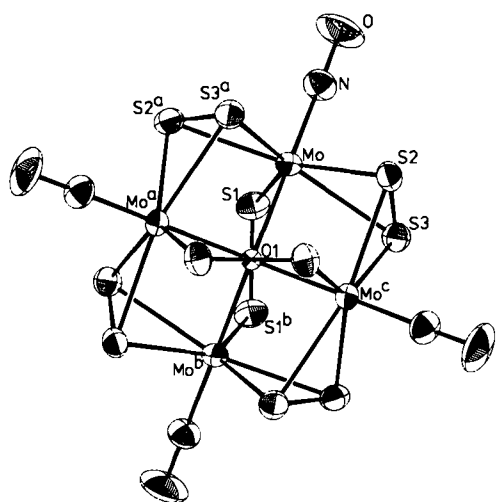


Fig. 1. Molekülstruktur von 2 in Kristallen von 2a und 2b (S₂S₃ ≙ „dachförmig“; S₁S₁ ≙ „henkelförmig“). 2a: Raumgruppe I₄/a; a = 10.396(3), c = 22.912(5) Å; Z = 4; 1171 beobachtete Reflexe; MoK_α-Strahlung; R = 0.057.

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.