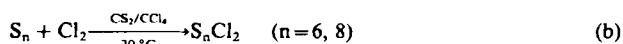
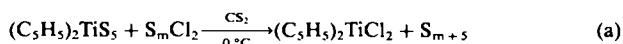


und S_9 aus S_4Cl_2 hergestellt werden. Größere Ringe S_n ($n = 11, 13, \dots$) waren auf diese Weise bisher nicht zugänglich, da die entsprechenden Chlorsulfane entweder gar nicht oder nur sehr schwierig und nicht in ausreichender Reinheit^[2] erhalten werden konnten.



Wir haben jetzt S_6Cl_2 und S_8Cl_2 nach Gl. (b) aus den Elementen synthetisiert^[3a] und daraus – analog der Synthese von S_7 ^[3b] – S_{11} und S_{13} nach Gl. (a) hergestellt^[4]. Bei der Chlorierung wird Schwefel (S_6 bzw. S_8) im Überschuss verwendet; der Überschuss wird anschließend durch Einengen und Kühlen der Reaktionsmischung auskristallisiert und abgetrennt. Das bei der Synthese von S_{11} und S_{13} entstandene Gemisch von Schwefelringen wird teilweise als Öl gefällt, wobei S_{11} bzw. S_{13} in der Mutterlauge gelöst bleiben und erst bei weiterem Einengen und Kühlen auskristallisieren^[4]. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus $CHCl_3$ wurde 7% reines S_{11} und 5% reines S_{13} erhalten; Identität und Reinheit der beiden Ringe wurden durch HPLC ermittelt^[5]. In abgeschrecktem flüssigem Schwefel und in anderen Schwefelpräparaten sind S_{11} und S_{13} bereits früher nachgewiesen worden^[5].

Tabelle 1. Raman-Spektren von kristallinem Cycloundecaschwefel (S_{11}) und Cyclotridecaschwefel (S_{13}) bei $-100^\circ C$ (Kr⁺-Laser, spektrale Spaltweite 3 cm^{-1} , Wellenzahlen in cm^{-1} , rel. Intensitäten in Klammern, b breit, sh Schulter).

S_{11}	S_{13}
ν_{SS} : 480 (19), 464 (87), 442 (6,b), 411 (16), 286 (3), 266 (2,b), 248 (3), 221 (13), 201 (4), 178 (52), 169 (35), 132 (19), 110 (sh), 102 (7), 85 (sh), 71 (100), 53 (76), 42 (30), 33 (20)	ν_{SS} : 497 (11), 480 (15), 461 (100), 440 (19), 413 (9), 386 (13,b), 281 (15), 263 (3), 246 (7), 222 (4), 202 (19), 191 (14), 174 (32), 162 (8), 136 (37), 122 (3), 102 (31)

S_{11} ($F_p = 74^\circ C$, Zers.) bildet stabförmige, zu Büscheln verwachsene Kristalle; S_{13} ($F_p = 114^\circ C$, Zers.) kristallisiert in klaren, gut ausgebildeten hexagonalen Plättchen. Beide Verbindungen sind gut in CS_2 , mäßig in CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 und Toluol löslich. Die EI-Massenspektren (70 eV; bis $160^\circ C$ Probentemperatur) zeigen nur Fragment-Ionen S_n^+ ($n = 1-9$); die Raman-Spektren (Tabelle 1) sind verschieden von denen aller anderen bisher bekannten Schwefelmodifikationen^[5]. Beide Verbindungen sind thermisch etwa so beständig wie S_6 , das ohne Zersetzung stundenlang bei Raumtemperatur gehandhabt werden kann.

Eingegangen am 10. Mai,
in erweiterter Fassung am 12. Juli 1982 [Z 39]

[1] Vgl. M. Schmidt, *Angew. Chem.* 85 (1973) 474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 445. Dort wird die Herstellung von S_{11} nach Gl. (a) erwähnt, jedoch wurden bisher weder Einzelheiten der Synthese noch Eigenschaften der Verbindung publiziert.

[2] F. Fehér, S. Ristic, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 293 (1958) 307.

[3] a) Analog kann reines S_7Cl_2 aus S_7 erhalten werden (R. Steudel, H.-J. Mäusele, unveröffentlicht); b) M. Schmidt, B. Block, H.-D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* 80 (1968) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 632.

[4] Arbeitsvorschrift für S_{11} (in Klammern Angaben für S_{13}): 90 g S_6 in 1.3 L CS_2 (160 g S_8 in 0.6 L CS_2) werden bei $0^\circ C$ unter Rühren tropfenweise mit 100 mL (200 mL) einer gesättigten Cl_2 -Lösung in CCl_4 (ca. 4proz.) versetzt, auf $20^\circ C$ erwärmt, 1 h (3 h) gerührt, im Vakuum auf 100 mL eingengeht und nach Filtration im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Öl wird 3 d bei $-35^\circ C$ aufbewahrt und vom festen Rückstand (S_6 bzw. S_8) abpipettiert. Ausbeute: 15 g S_6Cl_2 (31 g S_8Cl_2). – 5 g

($C_5H_5)_2TiS$, in 80 mL CS_2 werden bei $0^\circ C$ innerhalb von 30 min mit einer Lösung von 4 g S_6Cl_2 (4.8 g S_8Cl_2) in 20 mL CS_2 versetzt; nach 3 h (2 h) wird filtriert. – S_{11} : Nach Zugabe von 50 mL $CHCl_3$, Einengen auf 50 mL, Zugabe weiterer 100 mL $CHCl_3$ und Dekantieren vom ausgeschiedenen Öl wird 24 h auf $-35^\circ C$ gekühlt. Das Kristallat (0.9 g) wird aus $CHCl_3$, zweimal umkristallisiert. Ausbeute: 0.36 g S_{11} . – S_{13} : Nach Zugabe von 40 mL $CHCl_3$, Filtration, Zusatz weiterer 70 mL $CHCl_3$, und Kühlen auf $-35^\circ C$ (5 d) kristallisieren 1.56 g Rohprodukt. Ausbeute nach zweifachem Umkristallisieren aus $CHCl_3$: 0.29 g S_{13} .

[5] R. Steudel, H.-J. Mäusele, D. Rosenbauer, H. Möckel, T. Freyholdt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 394; R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 149.

[Mo₄^{III}S₄(CN)₁₂]⁸⁻, ein Cluster mit hoher negativer Ladung und cubanartiger Mo₄S₄-Einheit – Zur Bedeutung von Cyanothiomolybdate für die präbiotische Evolution

Von Achim Müller*, Werner Eltzner, Hartmut Bögge und Rainer Jostes

Cyanothiomolybdate könnten wegen des Vorkommens von CN^- , S^{2-} und präkambrischen Mo-S-Phasen auf der Urerde für die Evolution von Mo-Enzymen (die bei der Phylogenetik der Prokaryonten durch ihre Anwesenheit in den ältesten anaeroben Organismen sehr früh wirksam waren) von Bedeutung gewesen sein^[1-3]. Wir haben gefunden, daß sich im System $Mo^{n+}/S^{2-}/CN^-$ Cyanothiomolybdate mit zentralen Zweikern-, Dreikern- und Vierkern-Clustereinheiten bilden, die unter anderem den in Ferredoxinen vorkommenden entsprechen und Eigenschaften aufweisen, welche für die erwähnte Problematik relevant sind. Ein Paradebeispiel ist $K_8[Mo_4S_4(CN)_{12}] \cdot 4H_2O$ 1, das durch Reaktion von MoS_3 mit wässriger CN^- -Lösung erzeugt, rein isoliert und durch Elementaranalyse, TG/DTA, magnetische Messungen, MO-Rechnungen, IR-, Raman-, NIR/VIS/UV- und XPE-Spektroskopie sowie durch vollständige Einkristall-Strukturanalyse charakterisiert werden konnte.

Die neue Verbindung 1 enthält das bemerkenswerte achtfach negativ geladene Anion $[Mo_4S_4(CN)_{12}]^{8-}$ 2 (Fig. 1). Die kristallographische Gesamtsymmetrie von 2 ist $\bar{4}2m$ (D_{2d}), die idealisierte $\bar{4}3m$ (T_d). Die zentrale Cluster-

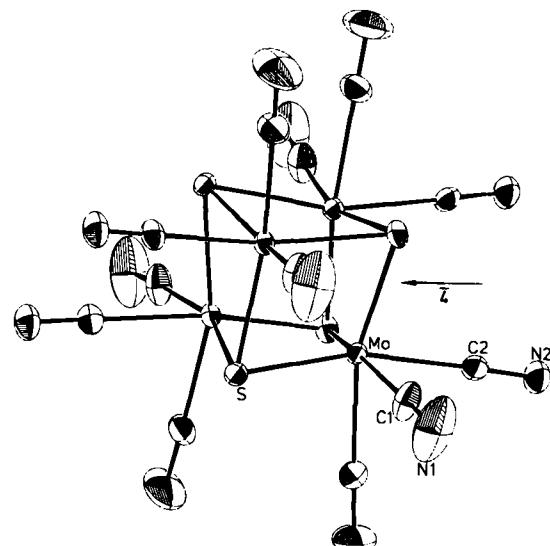


Fig. 1. Struktur von 2 in Kristallen von 1 (Raumgruppe $P4_3/nmc$, $a = b = 1236.1(5)$, $c = 1163.6(5)$ pm, $Z = 2$; $R = 0.051$ (880 beobachtete Reflexe)).

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

einheit ist ein verzerrter Würfel [Mo—S: 238.2(2), 238.1(2) pm ($2 \times$)], die Mo- und S-Atome bilden jeweils ein nahezu regelmäßiges Tetraeder [Mo—Mo: 285.5(1), 285.3(1) ($2 \times$); S—S: 375.5(3), 376.0(3) pm ($2 \times$)]. Jedes Mo ist oktaedrisch von drei CN⁻ und drei S²⁻ umgeben [Mo—C: 219.0(10), 219.1(8) pm ($2 \times$)].

In 2 gibt es starke Mo-Mo-Wechselwirkungen, da 1 diamagnetisch ist. Ähnliche Metall-Metall-Abstände findet man in Mo-Clustern mit Einfachbindungen.

Die ESCA-Bindungsenergien [$E_B(\text{Mo}-3p_{3/2})=395.1$, $E_B(\text{Mo}-3d_{5/2})=229.0$ eV rel. $E_B(\text{C}-1s_{1/2})=285.0$ eV] entsprechen Erwartungswerten für Mo^{III}(d³). Für diese Elektronenkonfiguration ist nach einer einfachen Cluster-Regel ein Metall-Tetraeder zu erwarten, das allerdings im Gegensatz zum Metall-Dreieck (für d²) bisher selten angetroffen wurde.

Von Cyanothiomolybdaten konnten bisher die Spezies [(CN)₄MoS₂Mo(CN)₄]⁶⁻, [(CN)₄MoS₂Mo(CN)₄]⁴⁻, [(CN)₆MoSMo(CN)₆]⁶⁻ und das sich bei der oben beschriebenen Reaktion ebenfalls bildende [Mo₃S₄(CN)₉]⁵⁻ (das Gerüst entsteht formal durch Herausnahme einer Mo(CN)₃-Ecke aus 2) isoliert werden^[8, 14, 17]. Bedeutsam ist, daß Komplexe mit verschiedener Elektronenpopulation existieren und nach ESCA-Daten eine große Variabilität der Bindungsenergie der 2p-Elektronen in den sulfidischen S-Atomen aufweisen (somit als Elektronen-Reservoir fungieren können).

Für die Evolution der Mo-Enzyme erscheinen folgende Schritte plausibel: MoS_x+CN⁻ („Lösungsprozeß“) → Cyanothiomolybdate → Mo-Komplexe mit einfachen S-haltigen Liganden (Aminosäuren) → Urenzyme.

Eingegangen am 28. Dezember 1981,
in geänderter Fassung am 30. August 1982 [Z 40a]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1643–1661

- [1] H. Föllmann: *Chemie und Biochemie der Evolution*, Quelle und Meyer, Heidelberg 1981.
- [2] M. T. Beck, J. Ling, *Naturwissenschaften* 64 (1977) 91; vgl. M. T. Beck "Prebiotic Coordination Chemistry: The Possible Role of Transition Metal Complexes in the Chemical Evolution" in H. Sigel: *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 7, Dekker, New York 1978; vgl. [17].
- [3] Vgl. R. E. Dickerson, *Sci. Am.* 239 (1978) Heft 3, 62.
- [8] A. Müller, U. Reinsch, *Angew. Chem.* 92 (1980) 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 72.
- [14] P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, *J. Inorg. Biochem.* 11 (1979) 25.
- [17] Vgl. A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934; A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, unveröffentlicht.

Fixierung des Dithiosulfat-Ions S₃O₂²⁻; Herstellung, Kristallstruktur und ESCA-Spektrum von (PPh₄)₂[(S₂)OMoS₂MoO(S₃O₂)]

Von Achim Müller*, Uta Reinsch-Vogell,
Erich Krickemeyer und Hartmut Bögge

Bisher gelang es nicht, S₃O₂²⁻ als Salz zu isolieren oder im Komplex zu stabilisieren. Wir konnten nun durch Oxidation von S_x²⁻-Liganden in einem Metallkomplex mit Sauerstoff das hierbei entstehende S₃O₂²⁻ als Ligand fixieren. Solche Reaktionen sind für den Metabolismus phototroper Mikroorganismen relevant, die S⁰ oder S²⁻ oxidierten und in den Schwefelzyklus der Natur eingreifen^[1]. Die Reaktion ist aber auch allgemein zum Verständnis der Oxidation einfacher „Schwefel-Spezies“ von Interesse.

* Prof. Dr. A. Müller, U. Reinsch-Vogell, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

In einer Lösung von (PPh₄)₂MoOS₃ und Schwefel in Acetonitril [Reaktion (a)] oder von (PPh₄)₂MoS₄ in Dimethylformamid [Reaktion (b)] entsteht bei Gegenwart von wenig Sauerstoff allmählich braunes, kristallines (PPh₄)₂[(S₂)OMoS₂MoO(S₃O₂)] 1. Wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab [Cc, $a = 2082.4(9)$, $b = 1364.6(8)$, $c = 1885.7(8)$ pm, $\beta = 108.98(3)$ °, $V = 5066.9 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$; $R = 0.062$ für 4124 Reflexe], sind im komplexen Anion von 1 ein S²⁻ sowie der zweizähnige Dithiosulfat-Ligand S₃O₂²⁻ an die bekannte zentrale OMO₂Einheit^[2a] koordiniert (vgl. Fig. 1 mit Atomabständen). Der mittlere SS-Abstand im Dithiosulfat-Liganden ist wie erwartet länger, der mittlere SO-Abstand etwas kürzer als im „isolierten“ S₂O₃²⁻ 2 (ca. 200 bzw. 146 pm^[1b]). Während die OSS-Winkel [110.5(7), 110.2(6), 110.6(6), 112.1(6)°] etwa Werte wie im regelmäßigen Tetraeder oder wie in 2^[1b] haben, ist der SSS-Winkel [96.2(2)°] wie erwartet kleiner und der OSO-Winkel [115.6(9)°] entsprechend größer als die OSS-Bindungswinkel. Asymmetrisch koordinierte Komplexe mit der OMO₂Einheit sind bereits bekannt.

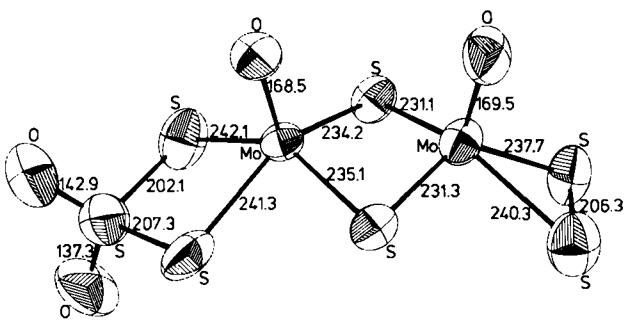
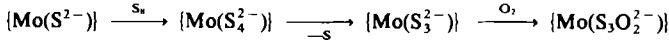


Fig. 1. Struktur des komplexen Anions in Kristallen von 1. Maximale Standardabweichungen (in pm): Mo—S 0.5, S—S 0.7, Mo—O 1.1, S—O 1.5.

Der Ligand S₃O₂²⁻ ist eindrucksvoll mit der ESCA-Methode nachzuweisen: Neben einem S-2p-Signal bei 162.7 eV (für insgesamt sechs „sulfidische“ Schwefelatome in 1, d. h. zwei vom Dithiosulfat-Liganden und vier weitere) wird ein Signal bei 168.6 eV (für S^{+VI}) im Intensitätsverhältnis 6:1 beobachtet; $E_B(\text{Mo}-3d_{5/2})$ erscheint bei 230.3 eV (alle Werte relativ zu $E_B(\text{C}-1s_{1/2})=285.0$ eV). Der Ligand zeigt auch charakteristische IR-Banden im Festkörper-Spektrum (KBr-Preßling) von 1: $\nu_{as}(\text{SO}_2)=1255$, $\nu_{as}(\text{SS}_2)/\delta(\text{SO}_2)=598, 557$ cm⁻¹; $\nu(\text{MoO})=955$ cm⁻¹.

Über die Oxidation von S_x²⁻-Liganden (x=1-5) ist nur wenig bekannt. Im vorliegenden Fall könnte S₃O₂²⁻ bei Reaktion (a) schematisch (ohne Berücksichtigung intramolekulärer Redox-Prozesse^[2a], d. h. Reduktion von Mo^{VI}) nach



entstehen (durch Aktivierung von S₃²⁻ und Stabilisierung von S₃O₂²⁻ an Mo), da sich der Komplex [(S₄)OMoS₂MoO(S₄)]²⁻ (neben [OMo(S₄)₂]²⁻) bei der gleichen Reaktion – jedoch unter N₂ – bildet^[2a]. Bei Reaktion (b) könnte sich aus MoS₂²⁻ das Fragment {Mo(S₃²⁻)} bilden, das entsprechend (a) weiterreagieren sollte^[3].

In den für die Biosphäre und unser Ökosystem wichtigen Schwefelzyklus greifen Mikroorganismen ein, die SO₄²⁻ (dissimilatorisch oder assimilatorisch bei der „Sulfatatmung“) reduzieren, oder die wie die phototrophen Prokaryonten Chromatiaceae und Chlorobiaceae reduzierte