

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

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<sup>III</sup>(d<sup>3</sup>). Für diese Elektronenkonfiguration ist nach einer einfachen Cluster-Regel ein Metall-Tetraeder zu erwarten, das allerdings im Gegensatz zum Metall-Dreieck (für d<sup>2</sup>) bisher selten angetroffen wurde.

Von Cyanothiomolybdaten konnten bisher die Spezies [(CN)<sub>4</sub>MoS<sub>2</sub>Mo(CN)<sub>4</sub>]<sup>6−</sup>, [(CN)<sub>4</sub>MoS<sub>2</sub>Mo(CN)<sub>4</sub>]<sup>4−</sup>, [(CN)<sub>6</sub>MoS<sub>2</sub>Mo(CN)<sub>6</sub>]<sup>6−</sup> und das sich bei der oben beschriebenen Reaktion ebenfalls bildende [Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sup>5−</sup> (das Gerüst entsteht formal durch Herausnahme einer Mo(CN)<sub>3</sub>-Ecke aus 2) isoliert werden<sup>[8,14,17]</sup>. 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<sub>x</sub> + CN<sup>−</sup> („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 S<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>2−</sup>; Herstellung, Kristallstruktur und ESCA-Spektrum von (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)OMoS<sub>2</sub>MoO(S<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)

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

Bisher gelang es nicht, S<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>2−</sup> als Salz zu isolieren oder im Komplex zu stabilisieren. Wir konnten nun durch Oxidation von S<sub>2</sub><sup>2−</sup>-Liganden in einem Metallkomplex mit Sauerstoff das hierbei entstehende S<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>2−</sup> als Ligand fixieren. Solche Reaktionen sind für den Metabolismus phototropher Mikroorganismen relevant, die S<sup>0</sup> oder S<sup>2−</sup> oxidieren und in den Schwefelzyklus der Natur eingreifen<sup>[1]</sup>. Die Reaktion ist aber auch allgemein zum Verständnis der Oxidation einfacher „Schwefel-Spezies“ von Interesse.

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

In einer Lösung von (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoOS<sub>3</sub> und Schwefel in Acetonitril [Reaktion (a)] oder von (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> in Dimethylformamid [Reaktion (b)] entsteht bei Gegenwart von wenig Sauerstoff allmählich braunes, kristallines (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)OMoS<sub>2</sub>MoO(S<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) 1. Wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab [Cc,  $a = 2082.4(9)$ ,  $b = 1364.6(8)$ ,  $c = 1885.7(8)$  pm,  $\beta = 108.98(3)^\circ$ ,  $V = 5066.9 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $R = 0.062$  für 4124 Reflexe], sind im komplexen Anion von 1 ein S<sub>2</sub><sup>2−</sup> sowie der zweizählige Dithiosulfat-Ligand S<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>2−</sup> an die bekannte zentrale OMoS<sub>2</sub>MoO-Einheit<sup>[2]</sup> 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“ S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2−</sup> 2 (ca. 200 bzw. 146 pm<sup>[1b]</sup>). 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<sup>[1b]</sup> 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 OMoS<sub>2</sub>MoO-Einheit sind bereits bekannt.

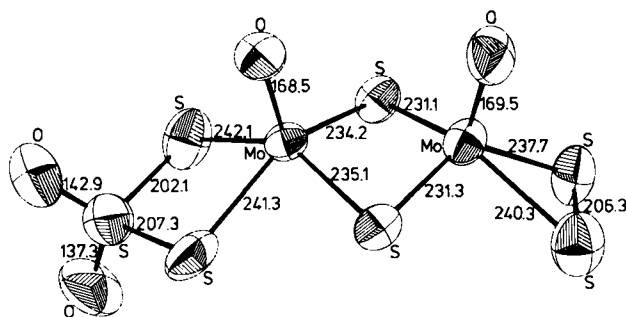
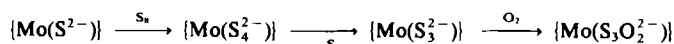


Fig. 1. Struktur des komplexen Anions in Kristallen von 1. Maximale Standardabweichungen (in pm): Mo—S 0.5, S—S 0.7, Mo—O 1.1, S—O 1.5.

Der Ligand S<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>2−</sup> 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<sup>+VI</sup>) 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 Festkörperspektrum (KBr-Preßling) von 1:  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) = 1255$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{SS}_2)/\delta(\text{SO}_2) = 598, 557$  cm<sup>−1</sup>;  $\nu(\text{MoO}) = 955$  cm<sup>−1</sup>.

Über die Oxidation von S<sub>x</sub><sup>2−</sup>-Liganden (x = 1–5) ist nur wenig bekannt. Im vorliegenden Fall könnte S<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>2−</sup> bei Reaktion (a) schematisch (ohne Berücksichtigung intramolekularer Redox-Prozesse<sup>[2a]</sup>, d. h. Reduktion von Mo<sup>VI</sup>) nach



entstehen (durch Aktivierung von S<sub>3</sub><sup>2−</sup> und Stabilisierung von S<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>2−</sup> an Mo), da sich der Komplex [(S<sub>2</sub>)OMoS<sub>2</sub>MoO(S<sub>4</sub>)]<sup>2−</sup> (neben [OMo(S<sub>4</sub>)]<sup>2−</sup>) bei der gleichen Reaktion – jedoch unter N<sub>2</sub> – bildet<sup>[2a]</sup>. Bei Reaktion (b) könnte sich aus MoS<sub>4</sub><sup>2−</sup> das Fragment {Mo(S<sub>3</sub><sup>2−</sup>)} bilden, das entsprechend (a) weiterreagieren sollte<sup>[13]</sup>.

In den für die Biosphäre und unser Ökosystem wichtigen Schwefelzyklus greifen Mikroorganismen ein, die SO<sub>4</sub><sup>2−</sup> (dissimilatorisch oder assimilatorisch bei der „Sulfat-atmung“) reduzieren, oder die wie die phototrophen Prokaryonten Chromatiaceae und Chlorobiaceae reduzierte

