

nol (500 ppm) zugesetzt. Methanol und Cyclopentadien werden am Rotationsverdampfer unterhalb 40 °C abgezogen. Das Imidazol wird aus Toluol/Hexan umkristallisiert, wobei Aktivkohle zur Entfärbung verwendet wird. 3 entsteht in 85–90% Ausbeute. $F_p = 130\text{--}131\text{ °C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 5.36$ (ABq, $J_{AB} = 1.4$, $J_{BC} = 11$ Hz, 1 H), 5.96 (ABq, $J_{AB'} = 1.4$, $J_{BC} = 18$ Hz, 1 H), 6.75 (ABq, $J_{AC} = 11$, $J_{BC} = 18$ Hz, 1 H), 7.13 (s, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 116.46$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 122.62 (C-4,5), 125.83 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 146.51 (C-2).

Eingegangen am 23. März 1983 [Z 319]

- [1] a) H. P. Panzer, A. S. Rothenberg, D. L. Dauplaise, *Abstr. Fourteenth Akron Polym. Conf. on Hydrophilic Polymers: Synth., Characterization, Appl.*, May 19, 20, 1983; b) C. H. Bamford, E. Schofield, *Polymer* 22 (1981) 1227.
 [2] J. K. Lawson, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 3398.
 [3] C. G. Overberger, K. Gerberding, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 11 (1973) 465.
 [4] B. Radziszewski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 15 (1882) 1493.
 [5] M. Akiyama, Y. Hara, M. Tanabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1978, 288.

$[\text{Cl}_2\text{FeS}_2\text{MoO}(\text{S}_2)]^{2-}$, ein neuartiger Bimetallkomplex mit ungewöhnlicher Elektronenstruktur und einem substituierten Tetrachalkogenometallat als „Ligand“

Von Achim Müller*, Sabyasachi Sarkar, Hartmut Bögge, Rainer Jostes, Alfred Trautwein und Uschi Lauer

Heterometallkomplexe und -cluster, die auch biochemische Bedeutung haben können (z. B. im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung des FeMoS-Clusters der Nitrogenase^[1,2]), sind im allgemeinen präparativ auf Routinewegen kaum zugänglich. In besonderen Fällen erweisen sich als ideale Synthesereagentien d^0 -Thiometallate des Typs $\text{MO}_4\text{--}_n\text{S}_n^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $n = 2, 3, 4$), die sich durch einzigartige Ligandeneigenschaften auszeichnen^[2]. Wir konnten nun einen Heterometallkomplex synthetisieren, der formal ein substituiertes Thiometallat, den Chelatliganden $[\text{S}_2\text{MoO}(\text{S}_2)]^{2-}$ 1, enthält. Substituierte Thiomolybdate wurden bisher nicht isoliert.

Durch Reaktion von MoOS_3^{2-} mit FeCl_2 und Schwefel (S_8) in Dimethylformamid (DMF) entsteht schwarzgrünes $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cl}_2\text{FeS}_2\text{MoO}(\text{S}_2)] \cdot \text{DMF}$, das wir durch Elementaranalyse, magnetische Messungen, ^{57}Fe -Mössbauer-, IR- und UV/VIS-Spektren, MO-Rechnungen sowie vollständige Kristallstrukturanalyse charakterisierten. Das komplexe Anion $[\text{Cl}_2\text{FeS}_2\text{MoO}(\text{S}_2)]^{2-}$ 2 (Fig. 1) enthält ein verzerrt tetraedrisch koordiniertes Fe-Zentralatom mit zwei Chloro- und dem neuartigen zweizähligen „Perthiomolybdat“-Liganden 1, der sich vom „tetraederförmigen“ MoOS_3^{2-} durch Substitution $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}_2^{2-}$ ableitet. Die FeCl-Abstände entsprechen etwa denen in $[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]^{2-}$ und $[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)\text{FeCl}_2]^{2-}$. Die Gruppe $\text{FeS}_2\text{MoO}(\text{S}_2)$ in 2 ist strukturell ähnlich der Baueinheit $\text{MoS}_2\text{MoO}(\text{S}_2)$ in $[(\text{S}_2)\text{OMo}^{\text{V}}\text{S}_2\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{S}_2)]^{2-}$ 3 (Diederwinkel FeS_2Mo 158.5° bzw. MoS_2Mo 148.8°). Der FeMo-Abstand beträgt 275.2(2) pm.

Substitutionen an Thiomolybdaten(vi) sind bisher noch nicht gelungen, weil sowohl Reaktionen mit Nucleophilen (z. B. CN^-) als auch mit Elektrophilen (z. B. Schwefel oder

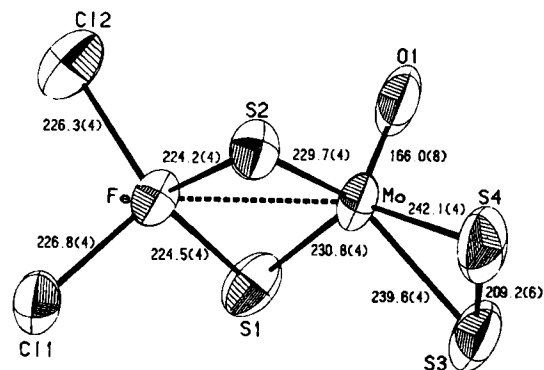
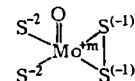


Fig. 1. Struktur des anionischen Komplexes 2 in Kristallen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cl}_2\text{FeS}_2\text{MoO}(\text{S}_2)] \cdot \text{DMF}$. Atomabstände in pm.

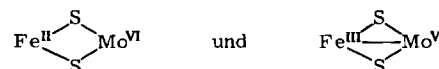
H^+) unter Reduktion von Mo^{VI} verlaufen^[2], wobei sich überwiegend Mo-Mehrkernverbindungen bilden.

Interessante elektronische Eigenschaften von 2 (oder 1) läßt das ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum ($IS = 0.40 \pm 0.01$, $QS = 1.75 \pm 0.01$ mm/s; bei Raumtemperatur rel. $\alpha\text{-Fe}$) erkennen, das charakteristisch für Fe^{II} -„high spin“-Komplexe mit tetraedrischer Koordination und *außerordentlich starken Acceptor-Liganden* ist. Ein Vergleich der Isomerieverschiebung mit der von $[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]^{2-}$ ($IS = 0.48$, $QS = 2.10$ mm/s) ergibt, daß der „Ligand“ 1 eine noch stärker ausgeprägte Elektronendelokalisierung $\text{Fe} \rightarrow \text{L}$ bewirkt als MoS_4^{2-} ^[2]. In 1 liegen die (unbesetzten) MOs mit Mo-4d-Charakter relativ zu den nichtbindenden S-3p-Niveaus energetisch zum Teil noch niedriger als in MoS_4^{2-} . Während die $\text{M}(\text{S}_{\text{br}})_2\text{M}$ -Einheiten in anderen μ_2 -Thiometallkomplexen nahezu eben sind^[2], stellt sich in 2 trotz längerer MoS_{br}-Bindungen wegen relativ starker Fe-Mo-Wechselwirkung ein für $\text{Fe}(\text{S}_{\text{br}})_2\text{Mo}$ -Systeme typischer FeMo-Abstand durch Abwinkelung der FeS_2 - und S_2Mo -Ebenen ein.

Für die Bioanorganische Chemie des Molybdäns erscheint wichtig, daß das „Fragment“ 1



(mit $m = 5$ für 3 und m zwischen 5 und 6 für 2) offenbar mit verschiedenen Elektronenpopulationen existieren kann. Für 2 läßt sich die Elektronenstruktur am besten durch Mischung der „Valenzstrukturen“



wiedergeben (in diesem Sinne entspricht die Bezeichnung „Ligand“ für 1 nur einer formalen Betrachtungsweise). Dies verdeutlicht, daß im Bimetallkomplex 2 bemerkenswerte Bindungsverhältnisse vorliegen. Metall-Metall-Wechselwirkungen wie in 2 sind im Zusammenhang mit der Elektronenstruktur von Heterometallclustern in Proteinen von allgemeinerem Interesse.

Eingegangen am 28. Dezember 1981,

in veränderter Fassung am 18. Mai 1983 [Z 420]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:

Angew. Chem. Suppl. 1983, 747–765

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. S. Sarkar, Dr. H. Bögge, R. Jostes
 Fakultät für Chemie der Universität
 Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
 Prof. Dr. A. Trautwein, U. Lauer
 Fachbereich für Angewandte Physik der Universität
 D-6600 Saarbrücken

[1] A. Müller, W. E. Newton: *Nitrogen Fixation: The Chemical-Biochemical-Genetic Interface*, Plenum Press, New York 1983.

[2] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934.