

kleinste Quadrate) mit SHELX-76 [13]. Alle Nichtwasserstoffatome in **3a** wurden anisotrop verfeinert. Mehrere Peaks entsprachen fehlgeordneten CH_2Cl_2 -Molekülen. Diese wurden als starre Moleküle in vier Positionen verfeinert (Besetzungsfaktoren 0.35, 0.35, 0.18 und 0.12; festgesetzter genereller isotroper Temperaturfaktor 0.15 \AA^2). Wasserstoffatome in berechneten Lagen. Endwert für $R = 0.084$. Keine Wichtung vorgenommen. Gesamtzahl der Parameter 512. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [9] M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11.
 [10] M. Elder, D. Hall, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1268.
 [11] A. Bell, R. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 341.
 [12] P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. M. Doesburg, T. E. M. van der Hark, P. A. Prick, J. H. Noordik, G. Beurskens, R. O. Gould, V. Parthasarathi, in *Conformation in Biology* (Hrsg.: R. Srinivasan, R. H. Sarma), Adenine Press, New York, **1982**, S. 389–406.
 [13] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect.* **1983**, *A39*, 158.
 [14] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determinations*, University of Cambridge, **1976**.

$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\{\text{Mo}(\text{S}_2)_2\}_2(\mu_2\text{-S}_7)(\mu_2\text{-H}_2\text{NNH}_2)]$ (M = Mo, W) – zweifach verbrückte Komplexe mit einem S_7^{2-} - und einem doppelt end-on- gebundenen H_2NNH_2 -Brückenliganden **

Von Zhu Nianying, Du Shaowu, Wu Xintao* und Lu Jiayi

Die Chemie von Polysulfido-Übergangsmetallkomplexen^[1, 2] ist von allgemeinem Interesse, im besonderen die der Polysulfido-Molybdänkomplexe in bezug auf Hydrosulfurierungs(HDS)-Katalysatoren. Diese Komplexe haben meist erstaunliche Strukturen. Auch Komplexe mit Distickstoffliganden, die zwei Metallzentren verbrücken, sind von Interesse, und für die Reduktion der N_2 -Liganden wurden mehrere Reaktionsmechanismen vorgeschlagen^[3, 4]. Wie gezeigt wurde, können Nitrogenase-Substrate doppelt end-on-gebunden als zusätzliche Brücke zwischen zwei Cuban-Untereinheiten, die bereits über eine μ_2 -S-Brücke verbunden sind, eingefügt werden^[5]. Nur sehr wenige Komplexe wurden beschrieben, die zwei S_7^{2-} -^[6] oder zwei H_2NNH_2 -Brückenliganden^[5, 7] koordinieren. Die Titelkomplexe **1** (M = Mo) und **2** (M = W) enthalten nicht nur eine annähernd planare, zickzackförmige $[\text{M}^{\text{VI}}\text{-H}_2\text{N-NH}_2\text{-M}^{\text{VI}}]$ -Einheit, sondern auch einen verbrückenden S_7^{2-} -Liganden und haben die längste Polysulfidokette unter den Polysulfido-Molybdän- (oder -Wolfram-)Komplexen. Erhalten wurden sie mit dem neuen Reaktionssystem $\text{MO}_2\text{S}_2^{2-}/\text{S}_x/\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (M = Mo, W), das die Einführung des biologisch relevanten H_2NNH_2 -Liganden ermöglicht. Beide Komplexe $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\{\text{Mo}(\text{S}_2)_2\}_2(\mu_2\text{-S}_7)(\mu_2\text{-H}_2\text{NNH}_2)]$ wurden durch Elementaranalysen, IR- und UV/VIS-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie^[8] und Kristallstrukturanalysen^[9] charakterisiert. Da **1** und **2** isomorph sind, wird hier nur die Struktur von Komplex **1** diskutiert.

Im Anion von Komplex **1** sind die beiden Mo^{VI} -Zentren, an die jeweils zwei Disulfidoliganden und ein doppelt gebundener, terminaler Oxoligand koordiniert sind, durch eine S_7^{2-} - und eine H_2NNH_2 -Brücke miteinander verknüpft

(Abb. 1; der S_7^{2-} -Ligand ist an S6 und S7 statistisch mit einem äquivalenten Besetzungsgrad von 0.5 zu S6' und S7' fehlgeordnet, während die beiden S_2^{2-} -Liganden an Mo2 ebenfalls fehlgeordnet sind). Das Koordinationspolyeder der Mo^{VI} -Zentren ist eine pentagonale Bipyramide, deren Spitzen der jeweilige terminale Oxoligand und das koordinierende Atom des H_2NNH_2 -Liganden bilden. Diese Art der Ko-

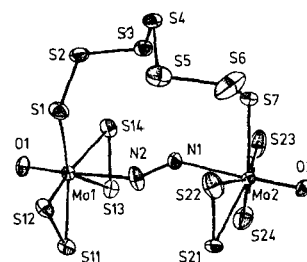


Abb. 1. Die Konfiguration des Anions $[\{\text{Mo}(\text{S}_2)_2\}_2(\mu_2\text{-S}_7)(\mu_2\text{-H}_2\text{NNH}_2)]^{2-}$ (der Übersichtlichkeit halber ist nur eins der fehlgeordneten Anionen gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-S1 2.473(1), Mo1-S11 2.386(4), Mo1-S12 2.410(3), Mo1-S13 2.383(3), Mo1-S14 2.380(3), Mo1-O1 1.668(6), Mo2-S7 2.44(2), Mo2-S21 2.46(2), Mo2-S22 2.39(2), Mo2-S23 2.37(1), Mo2-S24 2.47(2), Mo2-O2 1.671(6), Mo1-N2 2.486(8), Mo2-N1 2.491(8), S1-S2 2.030(5), S2-S3 2.031(5), S3-S4 2.046(5), S4-S5 2.015(5), S5-S6 2.24(1), S6-S7 1.93(2), N1-N2 1.40(1), S11-S12 2.029(5), S13-S14 2.047(5), S21-S22 1.95(2), S23-S24 1.94(2), O1-Mo1-N2 175.3(4), O2-Mo2-N1 175.9(3), N2-N1-Mo2 126.7(7), N1-N2-Mo1 125.7(6).

ordination mit pentagonal-bipyramidaler Umgebung an jedem Mo^{VI} -Zentrum kommt bei anderen Oxodisulfido-Molybdaten häufig vor^[10]. Die fünf äquatorialen Schwefelatome jeder pentagonalen Bipyramide sind mit einer Abweichung von 0.07 Å annähernd planar, und die Atome S2 und S6 (und S6') liegen mit einer Abweichung von 0.08 bzw. 0.1 Å (0.1 Å) in der besten Ebene. Die durchschnittliche Mo-N-Bindungslänge ist mit 2.489(8) Å relativ lang, was auf den *trans*-Effekt^[10b] der dem N-Atom gegenüberliegenden Mo-O-Doppelbindung (mittlerer O-Mo-N-Winkel $175.6(4)^\circ$) zurückzuführen ist. Die N-N-Bindungslänge ist mit 1.40(1) Å wesentlich kürzer als die in freiem, gestaffelt angeordnetem Hydrazin. Das $[\text{Mo}(\mu_2\text{-H}_2\text{NNH}_2)\text{Mo}]$ -Fragment ist mit einer Abweichung von 0.11 Å annähernd planar und bezüglich der Mo-Substituenten nahezu ideal *trans*-konfiguriert.

Experimentelles

1: 0.675 g (21.04 mmol) Schwefel wurde zu einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7$ (1.2 g, 5.26 mmol) in 30 mL DMF gegeben und 1.5 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (0.3 g, 2.86 mmol) und Et_4NBr (1.5 g, 7.14 mmol) versetzt und weitere 4.5 h gerührt. Die Lösung wurde filtriert, das Filtrat mit 50 mL Isopropanol überschichtet und einige Tage bei -15°C stehengelassen. Der dunkelorange Niederschlag wurde abfiltriert und aus einem MeCN/Ether-Gemisch umkristallisiert. Es wurden 1.15 g analytisch reine, dunkelrote Kristalle erhalten, Ausbeute 44%. Korrekte Elementaranalyse. **2:** Analog **1**. Ansatz: 2.0 g (6.3 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_7$, 0.81 g (25 mmol) S, 0.50 g (4.8 mmol) $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ und 2.0 g (9.5 mmol) Et_4NBr . Es wurden 0.81 g orangefarbene, analytisch reine Kristalle erhalten, Ausbeute 22%. Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 3. Juli 1991 [Z 4770]

CAS-Registry-Nummern:

1, 137648-06-7; **2**, 137648-08-9; $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7$, 16150-60-0; $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_7$, 16150-61-1; S, 7704-34-9.

- [1] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 742.
 [2] A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 89.
 [3] L. A. Nikonova, A. E. Shilov in *Recent Developments in Nitrogen Fixation* (Hrsg.: W. E. Newton, J. R. Postgate, C. Rodriguez-Barrueco), Academic, New York, **1977**, S. 41–52.
 [4] G. I. Likhtenstein in *Nitrogen Fixation, Vol. 1* (Hrsg.: W. E. Newton, W. H. Orme-Johnson), University Park Press, Baltimore, **1980**, S. 195–209.

[*] Prof. W. Xintao, Z. Nianying, D. Shaowu, Prof. Dr. L. Jiayi
 Fuzhou Laboratory of Structural Chemistry
 Fujian Institute of Research on Structure of Matter
 Chinese Academy of Sciences
 Fuzhou, Fujian 350002 (Volksrepublik China)

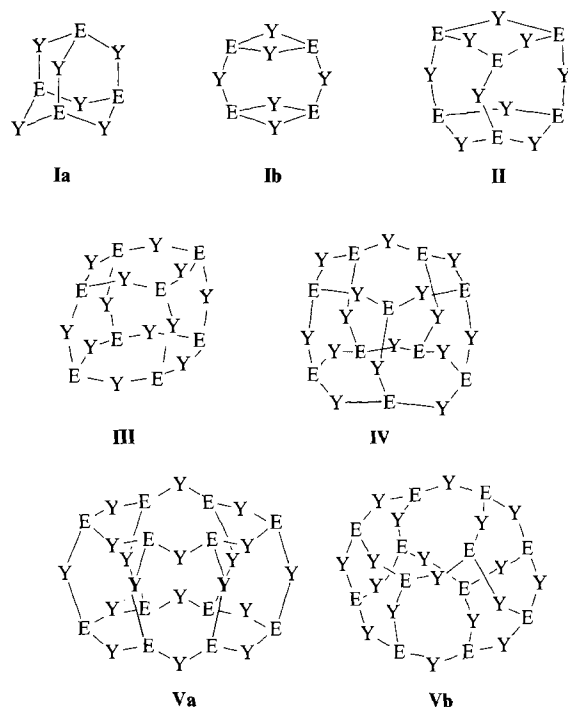
[**] Diese Arbeit wurde vom Structural Chemistry Research Laboratory des Fujian Institute of Research on Structure of Matter, von der Chinese Academy of Sciences und der National Science Foundation of China gefördert.

- [5] P. R. Challen, Sang-Man Koo, C. G. Kim, W. R. Dunham, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8606.
- [6] A. Müller, K. Schmitz, E. Krickemeyer, M. Penk, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 453.
- [7] a) L. Blum, I. D. Williams, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8316; b) D. Sellmann, *Z. Naturforsch. B.* **1971**, *26*, 1070; c) D. Sellmann, P. Kreutzer, G. Huttner, A. Frank, *ibid.* **1978**, *33*, 1341; d) D. Sellmann, A. Brandl, R. Endell, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *111*, 303.
- [8] Komplex 1: IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3290(\text{w}), 3210(\text{w}), 1120(\text{s}), 925(\text{vs}), 532(\text{s}), 485(\text{w, sh}), 470(\text{w}), 344(\text{s})$; UV/VIS (MeCN): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\epsilon) = 530 (2430), 452 (4000), 317 (14900), 248 (25000)$. Cyclovoltammogramm (in MeCN vs. SCE mit Pt-Elektrode): zwei irreversible Reduktionswellen bei -0.69 und -0.92 V und irreversible Oxidationswelle bei $+0.78$ V. Komplex 2: IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3280(\text{w}), 3210(\text{w}), 1126(\text{s}), 930(\text{vs}), 518(\text{s}), 466(\text{w}), 455(\text{w, sh}), 325(\text{s}), 315(\text{s}), 300(\text{w, sh})$; UV/VIS (MeCN): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\epsilon) = 350 (11000), 236 (29500)$. Cyclovoltammogramm (in MeCN vs. SCE mit Pt-Elektrode): eine irreversible Reduktionswelle bei -1.21 V und eine reversible Oxidationswelle bei $+0.82$ V.
- [9] Kristalldaten: Komplex 1: $P2_1/c$, $a = 14.912(8)$, $b = 17.066(7)$, $c = 17.81(1)$ Å, $\beta = 113.87(4)^\circ$, $V = 4144(4)$ Å³, $Z = 4$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, Rigaku-AFC5R-Diffraktometer, Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie Absorptionskorrektur (empirisch). Strukturlösung mit Direkten Methoden und Fourier-Synthese mit dem TEXSAN-Programmpaket. $R = 0.060$ für 4358 Reflexe [$I > 3\sigma(I)$]. Komplex 2: $P2_1/c$, $a = 14.86(1)$, $b = 17.14(2)$, $c = 17.81(3)$ Å, $\beta = 114.04(8)^\circ$, $V = 4145(9)$ Å³, $Z = 4$; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, Rigaku-AFC5R-Diffraktometer, Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie Absorptionskorrektur (empirisch). Strukturlösung mit Direkten Methoden und Fourier-Synthese mit dem TEXSAN-Programmpaket. $R = 0.049$ für 3962 Reflexe [$I > 3\sigma(I)$]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55788, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] a) Wu Xintao, Lu Shaofang, Zu Lianying, Wu Quangjin, Lu Jiaxi, *Inorg. Chem. Acta* **1987**, *133*, 43; b) A. I. Hadjikyriacou, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2169.

Ein Germaniumsesequisulfid der Zusammensetzung $(t\text{BuGe})_4\text{S}_6$ ohne Adamantanstruktur**

Von Wataru Ando*, Tetsuji Kadowaki, Yoshio Kabe und Motohiko Ishii

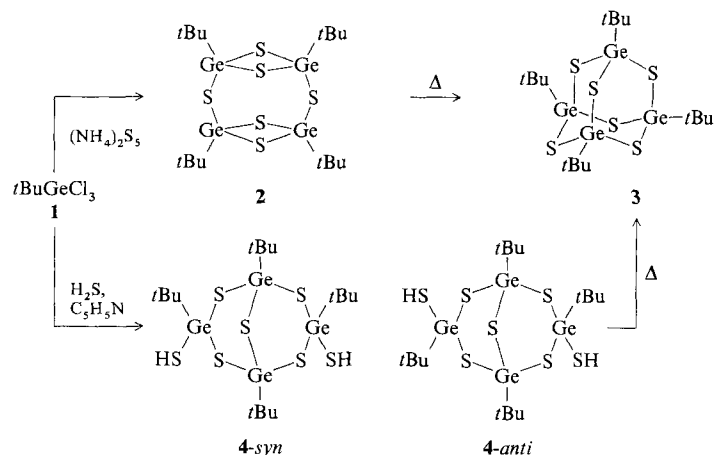
Organosubstituierte Sesquichalcogenide mit Elementen der vierten Hauptgruppe $(\text{RE})_2\text{Y}_3\text{X}_3$ ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{Y} = \text{O, S, Se}$) sind seit langem sowohl von wissenschaftlichem als auch von anwendungstechnischem Interesse^[1-3]. Ihren polyedrischen, käfigartigen Gerüsten liegt im Falle von $n = 2$ die Adamantan(oder Tetrahedran)struktur **Ia**^[2], für $n = 3$ die Prismanstruktur **II**^[3a, c] und für $n = 4$ die Cubanstruktur **III**^[3a] zugrunde; für $n = 5$ ergibt sich der pentagonal-prismatische Typ **IV**^[3a] und für $n = 6$ der hexagonal-prismatische Typ **Va**. Die bislang bekannten Sesquisulfide und -selenide ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$) beschränken sich auf die Adamantanstruktur **Ia**; von sesquioxiden Strukturen sind dagegen auch die homologen Strukturen **II** ($\text{E} = \text{Ge}$) sowie **III** und **IV** ($\text{E} = \text{Si}$) bekannt. Verbindungen des Typs **Va** konnten bislang nicht erhalten werden, bei Synthesversuchen bildete sich vielmehr stets Typ **Vb**^[3a-c]. Die „Doppeldecker“-struktur **Ib**^[4] ist wegen ihrer vier äquivalenten Eckpunkte isomer zu **Ia** und somit eine weitere Strukturmöglichkeit für ein polyedrisches Sesquichalcogenid, sie konnte jedoch noch nicht nachgewiesen



werden^[2b-d, f, i]. Wir beschreiben nun die Synthese des ersten Germaniumsesequisulfids vom Typ **Ib** sowie dessen Struktur im Kristall.

Die Umsetzung von *tert*-Butyltrichlorgerman **1** bei Raumtemperatur mit Ammoniumpentasulfid im Molverhältnis 1:2 lieferte nach präparativer HPLC und fraktionierender Kristallisation in 30% Ausbeute **2**, ein Sesquisulfid der Zusammensetzung $(t\text{BuGe})_4\text{S}_6$. Weder anhand des ¹H- noch des ¹³C-NMR-Spektrums läßt sich jedoch entscheiden, ob die Doppeldecker- oder die Adamantanstruktur vorliegt^[5]. Das Isomer **3** mit Adamantanstruktur, das auf bekannte Weise^[2b, c] hergestellt wurde (Erhitzen von **1** unter Rückfluß in Benzol zusammen mit H_2S /Pyridin), zeigt im NMR-Spektrum ebenfalls nur Singulets und die gleichen chemischen Verschiebungen wie **2**. Dagegen weist das Raman-Spektrum von **2** im zu erwartenden Bereich für die Ge-S-Gerüstschwingungen (zwischen 200 und 650 cm^{-1}) sechs Banden, **3** jedoch lediglich zwei Banden auf^[5].

Raman-spektroskopisch kann also nicht nur zwischen den beiden Isomeren unterschieden werden, sondern es wird auch deutlich, daß **2** eine geringere Symmetrie (D_{2h}) als **3** (T_d) hat^[6]. Die Temperaturabhängigkeit des Raman-Spektrums von **2** wurde bis zu Temperaturen von mehr als 200 °C verfolgt. Beim Erwärmen verschwinden die fünf Banden bei 308, 337, 364, 398 und 429 cm^{-1} , während eine intensive



[*] Prof. Dr. W. Ando, T. Kadowaki, Dr. Y. Kabe
Department of Chemistry, The University of Tsukuba
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)

Dr. M. Ishii
National Institute for Research in Inorganic Materials
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur mit Mitteln des Fonds für Hochschulforschung gefördert. Wir danken dem Asai Germanium Institut für eine Spende von Tetrachlorgerman.