

**Zweikern-Komplexe des Wolframs und Molybdäns  
mit zentraler  $\{XMS_2MX\}^{2+}$ -Einheit ( $X = O, S$ )  
und  $S_2^{2-}$ - bzw.  $S_4^{2-}$ -Liganden**

**Achim Müller\*, Michael Römer, Christian Römer, Uta Reinsch-Vogell,  
Hartmut Bögge und Uwe Schimanski**

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,  
D-4800 Bielefeld 1, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 19. Oktober 1984. Angenommen 24. Oktober 1984)

*Binuclear Tungsten and Molybdenum Complexes with Central  $\{XMS_2MX\}^{2+}$  Units  
( $X = O, S$ ) and  $S_2^{2-}$  or  $S_4^{2-}$  Ligands*

The synthesis and crystal structures of the compounds  $[PPh_4]_2[W_2S_{12}] \cdot 0.5 DMF$ ,  $[PPh_4]_2[W_2O_2S_{10}] \cdot 0.5 DMF$ ,  $[PPh_4]_2[W_2S_{10}] \cdot 0.5 DMF$ ,  $[PPh_4][NEt_4][Mo_2OS_7] \cdot CH_3CN$ , and  $[PPh_4]_2[Mo_2O_2S_{10}]$  are reported.

(Keywords: Tungsten complexes; Molybdenum complexes; Polythioanions; Disulfur complexes; Polysulfido complexes; X-ray crystal structure analysis)

Einkernige Thiometallate der Übergangsmetalle zeigen interessante Reaktionen. Sie dienen z. B. als Ausgangssubstanzen zur Darstellung von homo-<sup>1-5</sup> und heteronuklearen<sup>3</sup> Multimetall-Sulfido-Komplexen. In dieser Mitteilung wird über einige Zweikern-Komplexe des Wolframs und Molybdäns berichtet, deren Bildungsweise zum Verständnis der angesprochenen Chemie von Bedeutung ist. „Reine“ Zweikern-Sulfido-Wolframate waren bisher unbekannt. Die Komplexe konnten durch Erhitzen von Lösungen der einkernigen Thiometallate (z. T. in Gegenwart von Schwefel) erhalten und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. In Tab. 1 sind die wichtigsten Daten der Kristallstrukturanalysen und in Tab. 2 die Bindungswinkel aller Komplexe zusammengefaßt.

Tabelle 1. Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen<sup>a</sup>

Verbindung Raumgruppe	$\frac{2}{P\bar{1}}$	$\frac{3}{P\bar{1}}$	$\frac{4}{P\bar{1}}$	$\frac{5}{P\bar{1}}$	$\frac{6}{P\bar{1}}$
a [pm]	1083.2(8)	1192.7(7)	1049.4(4)	1084.8(3)	1205.5(2)
b [pm]	1164.5(7)	1327.3(7)	1165.8(4)	1220.7(3)	1313.5(2)
c [pm]	2250.6(21)	1816.9(10)	2219.1(9)	1712.2(4)	1805.9(3)
$\alpha$ [°]	73.14(6)	93.81(4)	76.11(3)	79.73(2)	92.56(1)
$\beta$ [°]	87.49(7)	91.58(5)	86.10(3)	72.97(2)	91.78(1)
$\gamma$ [°]	79.98(5)	109.93(4)	78.26(3)	83.83(2)	110.73(1)
V [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2675.3	2694.0	2579.8	2129.4	2668.2
Z	2	2	2	2	2
Zahl der unabh. Reflexe					
$F_o > 3.92\sigma(F_o)$	5562	8397	6445	7183	4905
Zahl der Variablen	257	255	226	196	327
$R = \frac{\sum  F_o  -  F_c }{\sum  F_o }$	0.113	0.070	0.104	0.078	0.135

a 2: [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>S<sub>12</sub>]·0.5 DMF,3: [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>10</sub>]·0.5 DMF,4: [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>S<sub>10</sub>]·0.5 DMF,5: [PPh<sub>4</sub>][NEt<sub>4</sub>][Mo<sub>2</sub>OS<sub>7</sub>]·CH<sub>3</sub>CN,6: [PPH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>10</sub>].

Beim Erhitzen einer Lösung von WS<sub>4</sub><sup>2-</sup> (**1**, PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>-Salz) in organischen Lösungsmitteln (wie DMF, Acetonitril und Dichlormethan) in Gegenwart von Schwefel bildet sich [W<sub>2</sub>S<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>. Nach Zugabe von Diethylether zur Reaktionslösung fällt dunkelrotes [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>S<sub>12</sub>]·0.5 DMF (**2**) aus (Struktur und Bindungsabstände in Abb. 1 a). Durch weitere Zugabe von Diethylether zur Mutterlauge gelingt die Fällung der isostrukturellen gelb-orange-farbenen Dioxoverbindung [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>10</sub>]·0.5 DMF (**3**) (Bindungsabstände in Tab. 3). Beim Erhitzen von **1** (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Salz) in DMF (ohne Zugabe von Schwefel) entsteht wie bereits berichtet als Hauptprodukt [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>3</sub>S<sub>9</sub>]<sup>1</sup>. Versetzt man jedoch die erhitzte Reaktionslösung mit Nitromethan und filtriert nach Abkühlung auf Zimmertemperatur [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>3</sub>S<sub>9</sub>] ab, so lassen sich aus der Mutterlauge nach Zusatz von Ether sehr geringe Mengen hellroter Kristalle der Verbindung [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>S<sub>10</sub>]·0.5 DMF (**4**) (Struktur des komplexen Anions in Abb. 1 b) neben roten Kristallen von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>3</sub>OS<sub>8</sub>(DMF)]<sup>6</sup> isolieren.

Schwarzes [PPh<sub>4</sub>][NEt<sub>4</sub>][Mo<sub>2</sub>OS<sub>7</sub>]·CH<sub>3</sub>CN (**5**) (Struktur des komplexen Anions in Abb. 1 c) wird aus einer Lösung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> in Acetonitril/Ethanol, die mit einer äquimolaren Menge von CoSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O

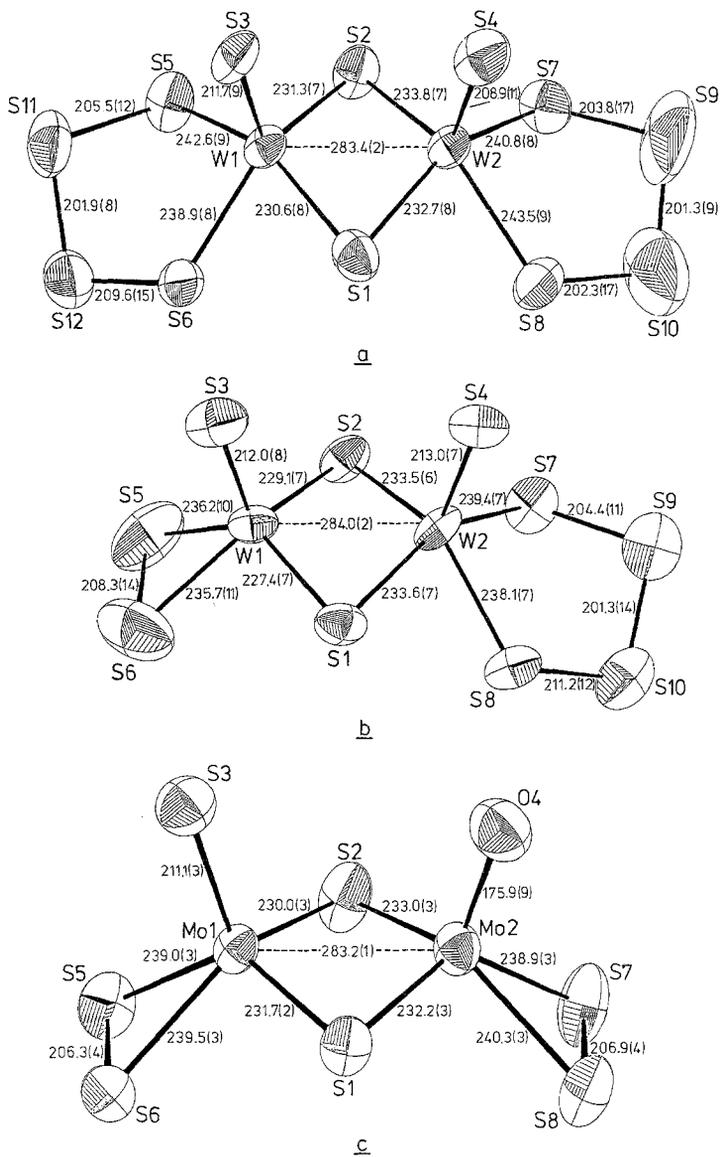


Abb. 1. ORTEP-Plot der komplexen Anionen  $[\text{W}_2\text{S}_{12}]^{2-}$  (a),  $[\text{W}_2\text{S}_{10}]^{2-}$  (b) und  $[\text{Mo}_2\text{OS}_7]^{2-}$  (c) mit der zentralen  $\{\text{XMS}_2\text{MX}\}^{2+}$ -Einheit (*syn*-Form, X = O bzw. S) (Bindungsabstände in [pm])

und einem Überschuß von  $\text{NaBH}_4$  versetzt wurde, in Form schwarzer Kristalle erhalten. Läßt man eine Mischung von  $[\text{PPh}_4]_2\text{MoOS}_3$  und Schwefel bei Raumtemperatur in Dichlormethan/Benzol längere Zeit (ca. 3 Wochen) stehen, so bilden sich neben  $(\text{PPh}_4)_2[\text{MoOS}_8]$  (orange)<sup>3</sup> orange-rote Kristalle von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_{10}]$  (**6**) (Bindungsparameter in Tab. 2 und 3).

In allen genannten Komplexen kommt die zentrale  $\{XM^V S_2 M^V X\}^{2+}$ -Einheit ( $M = \text{W}, \text{Mo}; X = \text{O}, \text{S}$ ) vor. Diese enthält zwei über Schwefel verknüpfte Wolfram- oder Molybdänatome sowie terminal gebundene S- oder O-Atome. An die Metallatome sind weiterhin zweizählige  $\text{S}_4^{2-}$ - bzw.  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden koordiniert, so daß jeweils jedes Wolfram- bzw. Molybdänatom (verzerrt) quadratisch-pyramidal von Chalkogenatomen umgeben ist. Die  $\text{MS}_4$ -Ringsysteme haben annähernd Halbsessel- bzw. Briefumschlag-Konformation (Torsionswinkel: Tab. 2). Der Magnetismus (**2–6** sind wie auch  $\text{W}_3\text{S}_9^{2-}$  diamagnetisch) und der kurze  $M1-M2$ -Abstand ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) sprechen für das Vorliegen von Metall-Metall-Bindungen.

Allen angegebenen Reaktionen ist gemeinsam (abgesehen von der, die zu **5** führt), daß formal  $\text{S}^{2-}$ -Liganden (der Thioanionen)  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  bzw.  $\text{W}^{\text{VI}}$  reduzieren. Tetrasulfido-Liganden entstehen offensichtlich durch Reaktion von koordiniertem  $\text{S}^{2-}$  mit (dem zugesetzten) Schwefel.

Tabelle 2. Bindungs-, Torsions- und Dihedralwinkel (in  $[\circ]$ ) für die komplexen Anionen in **2–6**<sup>a</sup>

Bindungswinkel	$[\text{W}_2\text{S}_{12}]^{2-}$	$[\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_{10}]^{2-}$	$[\text{W}_2\text{S}_{10}]^{2-}$	$[\text{Mo}_2\text{OS}_7]^{2-}$	$[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_{10}]^{2-}$
S1 - M1 - S2	102.1(3)	101.4(1)	103.5(2)	103.0(1)	100.4(2)
S1 - M1 - X3	105.2(3)	106.0(3)	106.3(3)	108.5(1)	107.1(6)
S1 - M1 - S5	147.9(3)	151.1(1)	135.0(3)	132.6(1)	149.9(2)
S1 - M1 - S6	73.9(3)	76.0(1)	92.7(3)	89.7(1)	75.5(3)
S2 - M1 - X3	109.3(3)	108.5(4)	108.8(3)	108.6(1)	108.3(6)
S2 - M1 - S5	76.0(3)	77.6(1)	88.0(3)	89.9(1)	77.4(2)
S2 - M1 - S6	139.9(3)	142.2(1)	133.7(3)	131.7(1)	140.7(3)
X3 - M1 - S5	105.5(3)	101.5(3)	110.8(3)	110.0(1)	102.0(6)
X3 - M1 - S6	110.2(3)	108.3(4)	107.6(4)	110.9(1)	110.3(6)
S5 - M1 - S6	87.0(3)	87.2(1)	52.4(4)	51.1(3)	87.3(3)
S1 - M2 - S2	100.8(3)	101.0(1)	100.2(2)	101.9(1)	102.6(2)
S1 - M2 - X4	106.6(3)	108.6(4)	107.1(3)	108.2(3)	107.5(6)
S1 - M2 - S7	147.0(3)	140.7(1)	147.4(3)	132.7(1)	141.9(3)
S1 - M2 - S8	76.5(3)	78.1(1)	73.9(3)	90.8(1)	77.0(3)
S2 - M2 - X4	109.3(3)	106.6(3)	108.3(3)	109.3(3)	106.1(6)
S2 - M2 - S7	77.6(3)	76.1(1)	77.8(2)	89.9(1)	76.4(3)
S2 - M2 - S8	139.7(3)	150.4(1)	140.2(3)	132.5(1)	149.3(3)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

X4 - M2 - S7	104.9(3)	109.6(4)	104.2(3)	110.6(3)	109.2(6)
X4 - M2 - S8	110.0(3)	101.5(3)	111.1(3)	109.6(3)	103.2(6)
S7 - M2 - S8	83.7(3)	86.0(1)	86.9(3)	51.2(1)	85.3(3)
M1 - S1 - M2	75.4(2)	75.5(1)	76.0(2)	75.2(1)	75.1(2)
M1 - S2 - M2	75.1(2)	75.4(1)	75.7(2)	75.4(1)	75.9(2)
M1 - S5 - S11	103.8(4)	104.9(2)	---	---	102.0(4)
M1 - S5 - S6	---	---	63.7(4)	64.6(1)	---
M1 - S6 - S12	112.8(5)	111.7(2)	---	---	110.5(4)
M1 - S6 - S5	---	---	63.9(4)	64.3(1)	---
S5 - S11 - S12	100.6(5)	99.7(3)	---	---	98.0(5)
S11 - S12 - S6	101.3(6)	100.9(3)	---	---	101.4(5)
M2 - S7 - S9	105.8(6)	111.4(2)	104.4(4)	---	113.0(4)
M2 - S7 - S8	---	---	---	64.8(1)	---
M2 - S8 - S10	114.6(6)	103.4(2)	111.9(4)	---	106.1(4)
M2 - S8 - S7	---	---	---	64.0(1)	---
S7 - S9 - S10	101.8(10)	101.0(3)	99.5(5)	---	100.6(6)
S9 - S10 - S8	104.0(9)	98.7(3)	101.5(5)	---	99.1(5)

Torsionswinkel<sup>b</sup>

- M1 - S5 -	39.5	36.0	---	---	42.7
- S5 - S11 -	-61.0	-60.8	---	---	-65.1
- S11 - S12 -	51.3	54.8	---	---	55.6
- S12 - S6 -	-24.0	-30.6	---	---	-26.1
- S6 - M1 -	-9.1	-3.3	---	---	-9.7
- M2 - S7 -	-43.6	-8.7	-41.2	---	-2.7
- S7 - S9 -	58.5	-26.6	62.4	---	-31.5
- S9 - S10 -	-41.1	54.9	-51.2	---	54.7
- S10 - S8 -	10.6	-64.9	23.5	---	-61.2
- S8 - M2 -	19.2	41.4	10.1	---	35.8

## Dihedralwinkel

M1(S1S2)M2 <sup>c</sup>	30.6	30.7	25.4	25.2	29.2
-------------------------	------	------	------	------	------

<sup>a</sup>M = Mo, W; X = S, O; Atombezeichnung von  $\{W_2O_2S_{10}\}^{2-}$  und  $\{Mo_2O_2S_{10}\}^{2-}$  entspricht der von  $[W_2S_{12}]^{2-}$  in Abb. 1. <sup>b</sup> Torsionswinkel in den  $MS_4$ -Ringen; es sind jeweils die beiden mittleren der vier den Torsionswinkel definierenden Atome angegeben. <sup>c</sup> Winkel zwischen den Flächennormalen der Flächen M1, S1, S2 und M2, S1, S2.

Tabelle 3. Bindungsabstände (in [pm]) der komplexen Anionen in **3** und **6** (die Geometrie der Anionen in **3** und **6** ist der des Anions in **2** sehr ähnlich, daher wurde auf die Wiedergabe eines ORTEP-Plots verzichtet)

	$[\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_{10}]^{2-}$	$[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_{10}]^{2-}$
M1 - M2 <sup>a</sup>	285.6(1)	285.3(3)
M1 - S1	234.8(3)	239.1(7)
M1 - S2	231.2(4)	230.5(6)
M1 - X3	171.6(8)	169.2(14)
M1 - S5	242.7(4)	241.4(7)
M1 - S6	242.1(5)	241.3(8)
M2 - S1	231.9(4)	229.1(7)
M2 - S2	235.6(3)	233.3(6)
M2 - X4	176.4(8)	168.9(17)
M2 - S7	243.3(4)	245.8(8)
M2 - S8	241.4(4)	242.6(8)
S6 - S12	210.9(6)	208.9(12)
S11 - S12	201.1(8)	203.4(13)
S5 - S11	207.1(8)	205.6(11)
S8 - S10	205.3(7)	207.9(12)
S9 - S10	201.0(6)	201.3(14)
S7 - S9	209.0(7)	207.5(12)

<sup>a</sup> Bezeichnung entsprechend 2 in Abb. 1a; X = O bzw. S (vgl. Text).

Bei der „Redoxkondensation“ von **1** zu  $[\text{W}_2\text{S}_{10}]^{2-}$  muß sich der  $\text{S}_4^{2-}$ -Ligand aus dem Edukt  $\text{WS}_4^{2-}$  gebildet haben, da kein anderer „Schwefellieferant“ in der Reaktionslösung vorhanden ist.

Von den genannten Komplexen lassen sich weitere Zweikern-Spezies ableiten, in denen  $\text{S}_2^{2-}$ - bzw.  $\text{S}_4^{2-}$ -Liganden durch andere Liganden ersetzt werden. Hierzu gehört z. B. der ebenfalls erhaltene neuartige Dreikern-Komplex

$[[(\text{S}_2)\text{OMo}^{\text{V}}\text{S}_2\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}_4)]^{2-}$ , über den an anderer Stelle berichtet werden soll. Bezüglich der Koordinationsvielfalt von „Schwefel“ ist das komplexe Anion **4** interessant, da es terminale und verbrückende  $\text{S}^{2-}$ -Liganden sowie je einen  $\text{S}_2^{2-}$ - und  $\text{S}_4^{2-}$ -Liganden enthält. Der entsprechende Mo-Komplex wurde bereits rein<sup>7</sup> bzw. in einer Mischkristallverbindung<sup>8</sup> mit  $[\text{Mo}_2\text{S}_{12}]^{2-}$  (isostrukturell zu **2**) dargestellt. Die Mischkristall-

verbindung wurde aus  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>9</sup> erhalten<sup>8</sup>, die sich in reiner Form nach den Angaben bei<sup>9</sup> leicht darstellen läßt. (Die vor kurzem angegebene Darstellung in Lit.<sup>8</sup> ist kompliziert.)

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Minister für Wissenschaft und Forschung (NRW) für finanzielle Unterstützung.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Königer-Ahlborn E., Müller A.*, *Angew. Chem.* **87**, 589 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 573 (1975); *Müller A., Bögge H., Krickemeyer E., Henkel G., Krebs B.*, *Z. Naturforsch.* **379**, 1014 (1982).
- <sup>2</sup> *Rittner W., Müller A., Neumann A., Bähler W., Sharma R. C.*, *Angew. Chem.* **91**, 565 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 530 (1979); *Müller A., Reinsch-Vogell U., Krickemeyer E., Bögge H.*, *Angew. Chem.* **94**, 784 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 796 (1982).
- <sup>3</sup> *Müller A., Diemann E., Jostes R., Bögge H.*, *Angew. Chem.* **93**, 967 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 934 (1981).
- <sup>4</sup> *Sécheresse F., Lefebvre J., Daran J. C., Jeannin Y.*, *Inorg. Chem.* **21**, 1311 (1982).
- <sup>5</sup> *Pan W. H., Leonowicz M. E., Stiefel E. I.*, *Inorg. Chem.* **22**, 672 (1983).
- <sup>6</sup> *Müller A., Hellmann W., Römer C., Römer M., Bögge H., Jostes R., Schimanski U.*, *Inorg. Chim. Acta* **83**, L 75 (1984).
- <sup>7</sup> *Clegg W., Christou G., Garner C. D., Sheldrick G. M.*, *Inorg. Chem.* **20**, 1562 (1981).
- <sup>8</sup> *Draganjac M., Simhon E., Chen C. T., Kanatzidis M., Baenziger N. C., Coucouvanis D.*, *Inorg. Chem.* **21**, 3321 (1982).
- <sup>9</sup> *Müller A., Bhattacharyya R. G., Pfefferkorn B.*, *Chem. Ber.* **112**, 778 (1979).