

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von 26 Thiomolybdato- bzw. Thiowolframato- und eines Selenowolframato-Komplexes

Achim Müller*, Hartmut Bögge, Uwe Schimanski, Michael Penk, Katrin Nieradzik, Mechtild Dartmann, Erich Krickemeyer, Jürgen Schimanski, Christian Römer, Michael Römer, Horst Dornfeld, Ulf Wienböcker, Winfried Hellmann und Marion Zimmermann

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

Preparation and X-Ray Structure Analysis of 26 Thiomolybdato, Thiotungstato, and of One Selenotungstato Complex

Summary. The preparation and characterization by X-ray structure analysis of the following chalcogenometalato complexes are reported:

- 1: $[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)[Fe(WS_4)_2] \cdot 2 MeCN$;
- 2: $[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)[Cu(WS_4)_2] \cdot 2 MeCN$;
- 3: $[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)[Ag(MoS_4)_2] \cdot MeCN$;
- 4: $[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)[Ag(WS_4)_2] \cdot MeCN$;
- 5: $(PPh_4)_2[Hg(WS_4)_2]$;
- 6: $(PPh_4)_2[Au_2(WOS_3)_2]$;
- 7: $(PPh_4)_4[Pb_2(MoS_4)_4]$;
- 8: $(PPh_4)_4[Pb_2(WS_4)_4]$;
- 9: $(NEt_4)_2[Fe(WS_4)_2(H_2O)_2]$;
- 10: $[Fe(DMSO)_6][Cl_2Fe(MoS_4)]$;
- 11: $[Fe(DMSO)_6][Cl_2Fe(MoOS_3)]$;
- 12: $(PPh_4)(NMe_3CH_2Ph)[Cl_2Fe(WS_4)]$;
- 13: $[Fe(DMF)_6][Cl_2Fe(WS_4)]$;
- 14: $(PPh_4)_2[Cl_2Fe(WS_4)]$;
- 15: $(PPh_4)_2[Cl_2Fe(WS_4)] \cdot 2 CH_2Cl_2$;
- 16: $(PPh_4)_2[NCCu(MoS_4)]$;
- 17: $(PPh_4)_2[NCAg(MoS_4)]$;
- 18: $(PPh_4)_2[NCAg(WS_4)]$;
- 19: $(PPh_4)_2[Cu_3Cl_3(MoOS_3)]$;
- 20: $(PPh_4)_2[Cu_3Br_3(MoS_4)] \cdot MeCN$;
- 21: $(PPh_3)_3Cu_2(MoOS_3) \cdot 0.8 CH_2Cl_2$;
- 22: $(PPh_3)_3Cu_2(WOS_3) \cdot 0.8 CH_2Cl_2$;
- 23: $\{Cu_3MoS_3Br\}(PPh_3)_3O \cdot 0.5 Me_2CO$;
- 24: $(PPh_3)_3Ag_2(WSe_4) \cdot 0.8 CH_2Cl_2$;
- 25: $[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)_2[Fe_2S_2(WS_4)_2] \cdot 3 MeCN$;
- 26: $(PPh_4)_2[MoO(MoS_4)_2]$;
- 27: $(PPh_4)_2[Br_2Fe(WOS_4)] \cdot DMF$.

Keywords. Preparation; Crystal structure; Thiometalato complexes; Selenometalato complex.

Einleitung

Thiometallato-Komplexe (besonders mit MoS_4^{2-} und WS_4^{2-}) haben in den letzten Jahren nach unserer ersten Synthese von $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ [1] außerordentlich viel Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. Hierbei waren folgende Gründe ausschlaggebend:

1. MoS_4^{2-} ist ein Hydrolyse-Produkt des FeMo-Proteins (aber auch des Cofaktors) der Nitrogenase [2].
2. Der Cuban-Cluster $[(\text{OMoS}_3)(\text{CuPPh}_3)_3\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) entsteht bei der Reaktion des Cofaktors mit $(\text{PPh}_3)_2\text{CuNO}_3$ [3].
3. MoS_4^{2-} ist ein entscheidender Antagonist für Cu bei Weidetieren [4].
4. Thermisch zersetzte Komplexe des Mo und W sind hervorragende Hydrode-

Tabelle 1. Angaben zur Darstellung von 1—27

Verbindung	Nr. ^a	Farbe	Thiometallat-Edukt
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2(\text{NEt}_4)[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2] \cdot 2 \text{MeCN}$	1	[13] ^b dunkelrot/ rotbraun	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]$
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2(\text{NEt}_4)[\text{Cu}(\text{WS}_4)_2] \cdot 2 \text{MeCN}$	2	[14] ^b orange	$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2(\text{NEt}_4)[\text{Ag}(\text{MoS}_4)_2] \cdot \text{MeCN}$	3	dunkelrot	$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2(\text{NEt}_4)[\text{Ag}(\text{WS}_4)_2] \cdot \text{MeCN}$	4	gelborange	$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Hg}(\text{WS}_4)_2]$	5	rotorange	$(\text{PPh}_4)_2\text{WS}_4$
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Au}_2(\text{WOS}_3)_2]$	6	orange	Cs_2WOS_3
$(\text{PPh}_4)_4[\text{Pb}_2(\text{MoS}_4)_4]$	7	dunkelrot	$(\text{PPh}_4)_2\text{MoS}_4$
$(\text{PPh}_4)_4[\text{Pb}_2(\text{WS}_4)_4]$	8	gelborange	$(\text{PPh}_4)_2\text{WS}_4$
$(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	9	[15] schwarz	$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$
$[\text{Fe}(\text{DMSO})_6][\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]$	10	[17] ^b dunkelrot	$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$
$[\text{Fe}(\text{DMSO})_6][\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoOS}_3)]$	11	dunkelbraun	Cs_2MoOS_3
$(\text{PPh}_4)[\text{NMe}_3\text{CH}_2\text{Ph}][\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]$	12	[18] ^b rot	$(\text{PPh}_4)_2\text{WS}_4$
$[\text{Fe}(\text{DMF})_6][\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]$	13	rotorange	$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4^c$
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]$	14	orangerot	$(\text{PPh}_4)_2\text{WS}_4$
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	15	orangerot	$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$
$(\text{PPh}_4)_2[\text{NCCu}(\text{MoS}_4)]$	16	[16] rot	$(\text{PPh}_4)_2\text{MoS}_4$
$(\text{PPh}_4)_2[\text{NCAg}(\text{MoS}_4)]$	17	[12] ^b rot	$(\text{PPh}_4)_2\text{MoS}_4$
$(\text{PPh}_4)_2[\text{NCAg}(\text{WS}_4)]$	18	[12] gelb	$(\text{PPh}_4)_2\text{WS}_4$
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{MoOS}_3)]$	19	[12] rot	$(\text{PPh}_4)_2\text{MoOS}_3$
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}_3\text{Br}_3(\text{MoS}_4)] \cdot \text{MeCN}$	20	dunkelrot	$(\text{PPh}_4)_2[(\text{CuBr})_3(\text{MoOS}_3)]$
$(\text{PPh}_3)_3\text{Cu}_2(\text{MoOS}_3) \cdot 0.8 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	21	[12] rotorange	Cs_2MoOS_3
$(\text{PPh}_3)_3\text{Cu}_2(\text{WOS}_3) \cdot 0.8 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	22	[12] gelborange	Cs_2WOS_3
$\{\text{Cu}_3\text{MoS}_3\text{Br}\}(\text{PPh}_3)_3\text{O} \cdot 0.5 \text{Me}_2\text{CO}$	23	dunkelrot	Cs_2MoOS_3
$(\text{PPh}_3)_3[\text{Ag}_2(\text{WSe}_4)] \cdot 0.8 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	24	[12] ^b rot	$(\text{NH}_4)_2\text{WSe}_4$
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{WS}_4)_2] \cdot 3 \text{MeCN}$	25	[15] ^b violett	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]$
$(\text{PPh}_4)_2[\text{MoO}(\text{MoS}_4)_2]$	26	[15] schwarz	$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Br}_2\text{Fe}(\text{WOS}_4)] \cdot \text{DMF}$	27	schwarz	Cs_2WOS_3

^a Einige Verbindungen sind in Kurzmitteilungen mit unvollständigen Strukturdaten bereits erwähnt

^b Für diese Arbeit neu verfeinert; keine wesentlichen Änderungen der Strukturparameter

^c Darstellung auch möglich aus: $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_3\text{S}_9]$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_4\text{S}_{12}]$, $(\text{PPh}_4)[\text{WS}_3(\text{SH})]$

sulfurierungs- und Hydrierungskatalysatoren (z. T. bereits in der Patentliteratur enthalten [5]).

5. Die Chemie sowie die Elektro- und Strukturchemie, aber auch die Bindungsverhältnisse sind außerordentlich vielseitig [6, 7].

6. Mit MS_4^{n-} -Ionen ließen sich erstmals routinemäßig Heterometall-Komplexe darstellen. Über die entsprechenden Eigenschaften ist u. a. in folgenden Übersichtsartikeln bzw. Büchern berichtet worden (vgl. [7—11]).

In der vorliegenden Arbeit wird über 27 Chalkogenometallato-Komplexe berichtet, wobei vor allem die umfassende Strukturinformation zum Verständnis der Bindungsverhältnisse dieser Substanzklasse in Zukunft von Bedeutung sein wird. Die Strukturen der mitgeteilten Komplexe sind auch im Zusammenhang mit den oben angegebenen katalytischen, biochemischen und veterinärmedizinischen Problemen von Interesse.

Weitere Edukte	Lösungsmittel ^d	Weitere Kationen
NaBH ₄	MeCN	(NEt ₄)I
CuSO ₄ · 5 H ₂ O	MeCN	[(Ph ₃ P) ₂ N]Cl, (NEt ₄)I
AgNO ₃ , NaBH ₄	MeCN, EtOH	[(Ph ₃ P) ₂ N]Cl, (NEt ₄)I
AgNO ₃ , NaBH ₄	MeCN, EtOH	[(Ph ₃ P) ₂ N]Cl, (NEt ₄)I
HgCl ₂	DMF, EtOH	—
Na ₃ [Au(S ₂ O ₃) ₂] · 2 H ₂ O	H ₂ O, DMF, EtOH	(PPh ₄)Br
PbCl ₂	MeCN, DMF, Et ₂ O	—
PbCl ₂	MeCN, DMF, Et ₂ O	—
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ · 6 H ₂ O, Saccharose	H ₂ O	(NEt ₄)I
FeCl ₂ · 4 H ₂ O	DMSO, CH ₂ Cl ₂	—
FeCl ₂ · 4 H ₂ O	DMSO, CH ₂ Cl ₂	—
FeCl ₂ · 4 H ₂ O	MeCN, Et ₂ O	(NMe ₃ CH ₂ Ph)Cl
FeCl ₂ · 4 H ₂ O	DMF, CH ₂ Cl ₂	—
FeCl ₂ · 4 H ₂ O	MeCN, Et ₂ O	—
FeCl ₂ , HCl-Gas	MeOH, (C ₆ H ₁₂ , CH ₂ Cl ₂)	(PPh ₄)Cl
CuCN	MeCN, CH ₂ Cl ₂ , Et ₂ O	—
AgCN	MeCN, Et ₂ O	—
AgCN	MeCN, Et ₂ O	—
S ₈ , CuCl	DMF, MeCN, Toluol, Et ₂ O	—
H ₂ S	MeCN, Et ₂ O	—
CuCN, PPh ₃	H ₂ O, CH ₂ Cl ₂	—
CuCN, PPh ₃	H ₂ O, CH ₂ Cl ₂	—
CuBr ₂ , PPh ₃ , Ferrocen, Triethanolamin	H ₂ O, C ₂ H ₄ Cl ₂ , Me ₂ CO	—
AgCN, PPh ₃	H ₂ O, CH ₂ Cl ₂ , C ₅ H ₁₂ , Me ₂ CO	—
NaHS	MeCN, H ₂ O	(NEt ₄)I
NaBH ₄	MeCN, EtOH	(PPh ₄)Cl
S ₈ , FeSO ₄ · 7 H ₂ O	DMF, MeCN, C ₆ H ₆ , Et ₂ O	(PPh ₄)Br

^d Ebenfalls angegebene Substanzen, die zum Aus- bzw. Umkristallisieren benutzt wurden (z. B. durchweg Et₂O)

Experimenteller Teil

Zur Darstellung der Verbindungen

Die untersuchten Thiometallato-Komplexe sind mit Farben und den wichtigsten Angaben zur Darstellung in Tabelle 1 zusammengestellt. Hierbei lassen sich im wesentlichen folgende Gruppen hinsichtlich der Darstellung unterscheiden:

(a) Komplexe, die nur ein Heteroatom und Thiometallat-Liganden enthalten, wie z. B. **1**–**8**, und die sich einfach in organischen Lösungsmitteln aus Metallsalzen in Gegenwart organischer Kationen erhalten lassen.

(b) Komplexe, die dadurch entstehen, daß sich koordinativ nicht abgesättigte Spezies wie CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_n$, FeX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}_2\text{O}$), CuCN und AgCN an Thiometallate anlagern (**9**–**23**). (Die resultierenden Komplexe lassen sich aus dem Thiometallat und den genannten Spezies in organischen Lösungsmitteln darstellen.)

(c) Komplexe, die neben dem Thiometallat-Liganden noch S^{2-} -Ionen enthalten, die aus dem Thiometallat entstanden sind. Dies wird besonders bei Fe-Komplexen beobachtet, da Fe^{2+} leicht S^{2-} aus dem Thiometallat wie im Falle der Darstellung von **25** abstrahiert.

(d) Isopolyanionen, die kein Heterometall enthalten und beim Ansäuern oder Erhitzen von Lösungen wie z. B. **26** entstehen.

(e) Unter bestimmten Bedingungen kann sich unter (b)-entsprechenden Bedingungen das Thiometallat zu einem instabilen Derivat umsetzen (wie z. B. zu $\{\text{WOS}_2(\text{S}_2)\}^{2-}$), das dann durch Zugabe von FeBr_2 , wie im Falle von **27**, abgefangen werden kann.

Lösung und Verfeinerung der Strukturen

Die Strukturen von **1** bis **27** wurden aus Einkristall-Diffraktometer-Daten bestimmt (Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer). Kristalldaten und einige Einzelheiten der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Elementarzellen-Dimensionen wurden bei 21°C aus der Verfeinerung der Winkelpositionen von Reflexen mit großen 2 θ -Winkeln ermittelt. Empirische Absorptions- (für **1**, **2**, **4**–**10**, **12**, **13**, **15**, **17**–**20**, **22**, **24**–**27**), Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden angewendet. Die Konstanz der Meßbedingungen wurde durch wiederkehrende Referenzreflexmessung überprüft.

Die Lösung der Struktur erfolgte mit Hilfe von Schweratommethoden (Syntex-XTL-, SHELX-76- und SHELXTL-Programmpakete [19]). Nach der Ermittlung der Positionsparameter der schweren Atome wurden die Positionen der restlichen Nichtwasserstoffatome durch aufeinanderfolgende Differenz-Fouriersynthesen und „Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen“ bestimmt. Die abschließenden Verfeinerungen konvergierten zu den in Tabelle 2 angegebenen Werten. Während der letzten Verfeinerungszyklen variierte kein Parameter um mehr als 0.2σ (σ = Standardabweichung des Parameters). Einige Verbindungen, von denen einzelne Daten bereits in Kurzmitteilungen publiziert sind (vgl. Tab. 1), wurden neu verfeinert (neue Absorptionskorrektur mit Hilfe der SHELXTL-Routine, Einbeziehung von H-Positionen etc., woraus sich z. T. gegenüber den publizierten Daten geringe Veränderungen der Bindungsparameter sowie Verbesserungen der *R*-Werte ergaben.)

Die Atomstreu Faktoren wurden Standardquellen [20] entnommen. Anomale Dispersionskorrekturen wurden für alle Atome vorgenommen. Bindungslängen und -winkel finden sich in den Abbildungen sowie in Tabelle 3 (Strukturvergleich).

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen, nämlich Atomkoordinaten, Thermalparameter, Meß- und Verfeinerungsparameter sowie zusätzliche Bindungslängen und -winkel (z. B.

Tabelle 2a. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter für 1 bis 5

	1	2	3	4	5
Verbindung	$[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)$ $[Fe(WS_4)_2] \cdot 2 MeCN$	$[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)$ $[Cu(WS_4)_2] \cdot 2 MeCN$	$[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)$ $[Ag(MoS_4)_2] \cdot MeCN$	$[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)$ $[Ag(WS_4)_2] \cdot MeCN$	$(PPh_4)_2[Hg(WS_4)_2]$
Raumgruppe, Z	$P2_12_12_1, 2$	$P2_12_12_1, 2$	$P2_12_12_1, 2$	$P2_12_12_1, 2$	$I\bar{4}, 1$
<i>a</i> [pm]	1 257.1(3)	1 253.4(10)	1 254.6(5)	1 257.9(7)	1 323.8(2)
<i>b</i> [pm]	3 394.6(13)	3 396.8(12)	3 431.1(14)	3 441.4(31)	
<i>c</i> [pm]	1 079.8(3)	1 079.3(4)	1 079.0(4)	1 082.5(7)	694.7(2)
α [°]					
β [°]					
γ [°]					
Zahl der unabh. Reflexe ^a	3 547	3 507	3 206	2 160	610
<i>R</i> , <i>R</i> _w ^b	0.070, 0.093	0.068, 0.089	0.089, 0.079	0.091, 0.080	0.050, 0.060
η^c	1.29(6)	1.08(6)	0.001 ^d	0.012 ^d	0.94(10)

^a $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$ ^b $R_w = (\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w |F_0|^2)^{1/2}$, $1/w = \sigma^2(F) + gF^2$, $g = 0.0 - 0.0002$ ^c Ergebnisse der η -Verfeinerung nach: Rogers D. (1981) Acta Cryst. A37: 734^d *R*-Wert-Differenz zur entsprechenden Verfeinerung mit invertierten Koordinaten

Tabelle 2b. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter für 6 bis 10

	6	7	8	9	10
Verbindung	(PPh_4) ₂ [Au ₂ (WOS ₃) ₂]	(PPh_4) ₄ [Pb ₂ (MoS ₄) ₄]	(PPh_4) ₄ [Pb ₂ (WS ₄) ₂]	(NEt_4) ₂ [Fe(WS ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]	[Fe(DMSO) ₆] [Cl ₂ Fe(MoS ₄)] P $\bar{1}$, 1
Raumgruppe, Z	P $\bar{1}$, 1	P $\bar{1}$, 1	P $\bar{1}$, 1	P $\bar{1}$, 1	P $\bar{1}$, 1
a [pm]	1 101.9(2)	1 292.1(4)	1 291.8(5)	704.5(5)	855.8(2)
b [pm]	1 246.7(2)	1 424.8(4)	1 427.2(5)	983.2(8)	999.5(2)
c [pm]	1 116.5(2)	1 466.9(4)	1 467.6(6)	1 147.5(10)	1 035.0(2)
α [°]	107.87(1)	106.20(2)	106.16(3)	101.63(6)	86.89(2)
β [°]	119.59(1)	99.33(2)	99.41(3)	94.69(6)	89.78(2)
γ [°]	91.14(1)	94.20(2)	94.17(3)	92.16(6)	89.62(2)
Zahl der unabh. Reflexe ^a	1 844	4 309	6 738	3 085	3 210
R, R _w ^b	0.044, 0.043	0.076, 0.065	0.060, 0.055	0.041, 0.053	0.041, 0.053

^a $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$ ^b $R_w = (\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2)^{1/2}$, $1/w = \sigma^2(F) + gF^2$, $g = 0.0 - 0.0001$

Tabelle 2c. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter für 11 bis 15

	11	12	13	14	15
Verbindung	[Fe(DMSO) ₆] [Cl ₂ Fe(MoS ₄)] P $\bar{1}$, 1	(PPh_4)(NMe_3CH_2Ph) [Cl ₂ Fe(WS ₄)] P $\bar{1}$, 2	[Fe(DMF) ₆] [Cl ₂ Fe(WS ₄)] P $\bar{1}$, 1	(PPh_4) ₂ [Cl ₂ Fe(WS ₄)] P $\bar{1}$, 1	(PPh_4) ₂ [Cl ₂ Fe(WS ₄) · 2 CH ₂ Cl ₂] P $\bar{1}$, 1
Raumgruppe, Z	P $\bar{1}$, 1	P $\bar{1}$, 2	P $\bar{1}$, 1	P $\bar{1}$, 1	P $\bar{1}$, 1
a [pm]	868.2(2)	1 326.3(3)	875.0(2)	977.5(11)	1 065.0(2)
b [pm]	984.0(3)	1 505.1(3)	980.0(3)	1 011.5(10)	1 130.6(2)
c [pm]	1 014.9(2)	1 008.7(2)	1 134.2(3)	1 286.2(15)	1 186.1(2)
α [°]	87.34(2)	82.07(2)	71.44(2)	101.39(9)	108.44(1)
β [°]	89.08(2)	81.69(2)	74.75(2)	96.00(9)	96.98(1)
γ [°]	89.40(2)	74.44(2)	83.20(2)	108.94(8)	95.60(1)
Zahl der unabh. Reflexe ^a	2 028	4 457	3 517	3 617	4 018
R, R _w ^b	0.136, 0.127	0.060, 0.057	0.046, 0.056	0.088, 0.104	0.086, 0.101

^a $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$ ^b $R_w = (\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2)^{1/2}$, $1/w = \sigma^2(F) + gF^2$, $g = 0.0 - 0.0001$

Tabelle 2d. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter für 16 bis 20

	16	17	18	19	20
Verbindung	(PPh ₃) ₂ [NCCu(MoS ₄)]	(PPh ₃) ₂ [NCAg(MoS ₄)]	(PPh ₃) ₂ [NCAg(WSe ₄)]	(PPh ₃) ₂ [Cu ₃ Cl ₃ (MoOS ₃)]	(PPh ₃) ₂ [Cu ₃ Br ₃ (MoS ₄)] · MeCN
Raumgruppe, Z	C ₂ /c, 4	P ₂ /c, 4	P ₂ /c, 4	P ₁ , 2	P ₂ /n, 4
a [pm]	1119.3(1)	2003.4(3)	2002.4(8)	988.5(3)	1698.8(8)
b [pm]	2013.0(4)	1445.1(3)	1445.3(5)	1163.7(3)	1371.1(4)
c [pm]	2023.7(3)	1577.2(4)	1578.6(5)	2346.5(14)	2305.0(6)
α [°]				78.83(4)	
β [°]	91.66(1)	92.30(2)	92.35(3)	78.42(4)	96.40(3)
γ [°]				70.94(2)	
Zahl der unabh. Reflexe ^a	3959	6795	7825	4902	4296
R, R _w ^b	0.071, 0.072	0.065, 0.073	0.069, 0.088	0.082, 0.094	0.102, 0.100

^a $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$ ^b $R_w = (\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2)^{1/2}$, $1/w = \sigma^2(F) + gF^2$, $g = 0.0 - 0.0001$

Tabelle 2e. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter für 21 bis 25

	21	22	23	24	25
Verbindung	(PPh ₃) ₃ Cu ₂ (MoOS ₃) · 0.8 CH ₂ Cl ₂	(PPh ₃) ₃ Cu ₂ (WOS ₃) · 0.8 CH ₂ Cl ₂	{Cu ₃ MoS ₃ Br ₁ }(PPh ₃) ₃ O · 0.5 Me ₂ CO	(PPh ₃) ₃ Ag ₂ (WSe ₄) · 0.8 CH ₂ Cl ₂	[(PPh ₃ P) ₂ N] ₂ (NEt ₄) ₂ [Fe ₂ S ₂ (WS ₄) ₂] · 3 MeCN
Raumgruppe, Z	P ₂ /c, 4	P ₂ /c, 4	P ₁ , 2	P ₂ /c, 4	P ₂ /c, 2
a [pm]	1211.7(5)	1212.8(2)	1186.1(9)	1817.3(8)	1087.5(5)
b [pm]	1757.2(7)	1774.5(3)	1309.3(9)	1743.4(7)	1279.9(6)
c [pm]	2530.3(17)	2534.5(7)	2050.3(13)	1790.7(6)	3723.4(37)
α [°]			74.87(5)		
β [°]	96.60(4)	96.41(2)	84.97(6)	95.72(3)	97.43(6)
γ [°]			64.38(5)		
Zahl der unabh. Reflexe ^a	6372	6941	5432	3828	6477
R, R _w ^b	0.091, 0.107	0.100, 0.123	0.085, 0.111	0.080, 0.074	0.083, 0.101

^a $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$ ^b $R_w = (\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2)^{1/2}$, $1/w = \sigma^2(F) + gF^2$, $g = 0.0 - 0.0002$

Tabelle 2f. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter für **26** und **27**

	26	27
Verbindung	$(PPh_4)_2[MoO(MoS_4)_2]$	$(PPh_4)_2[Br_2Fe(WOS_4)] \cdot DMF$
Raumgruppe, Z	$P2_1/c$, 4	$P\bar{1}$, 2
a [pm]	1 239.4(4)	1 018.8(6)
b [pm]	1 450.8(4)	1 311.3(7)
c [pm]	2 988.8(8)	2 042.2(12)
α [°]		89.53(5)
β [°]	91.83(2)	79.85(5)
γ [°]		78.22(4)
Zahl der unabh. Reflexe ^a	6 441	6 921
R, R_w ^b	0.080, 0.108	0.091, 0.082

^a $F_0 > 3.92 \sigma(F_0)$

^b $R_w = (\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2)^{1/2}$, $1/w = \sigma^2(F) + gF^2$, $g = 0.0004$ bzw. 0.0

der Kationen) können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53451, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindungen **1**–**8** enthalten Anionen (**1a**–**8a**), in denen die Koordinationssphäre der Hetero-Atome M' ($M' = Fe, Cu, Ag, Au, Hg, Pb$) ausschließlich von Schwefel-Atomen der Thiometallat-Liganden gebildet wird. Dabei gehören **1a**–**5a** zu demselben „klassischen“ Thiometallat-Strukturtyp wie das erste definierte Thiometallat-Anion $[Ni(WS_4)_2]^{2-}$ [1]. In den Anionen dieses Strukturtyps koordinieren zwei $[MO_{4-n}S_n]^{2-}$ -Liganden ($M = Mo, W$; $n = 2-4$) zweizählig über S an das Zentralatom M' ($M' = Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag$). M' ist damit quadratisch

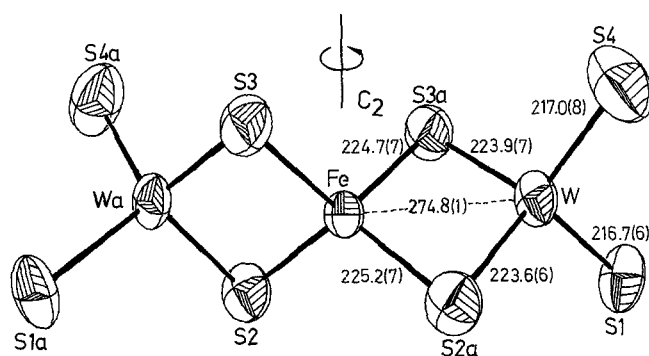


Abb. 1. Struktur des $[Fe(WS_4)_2]^{3-}$ -Anions (**1a**) in Kristallen von $[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)[Fe(WS_4)_2] \cdot 2 MeCN$ (**1**) mit interatomaren Abständen (pm). Symmetrieoperation a: \bar{x}, \bar{y}, z . Bindungswinkel (°): W-Fe-Wa 171.4(2), S1-W-S2a 108.9(2), S1-W-S3a 110.2(2), S1-W-S4 111.7(3), S2a-W-S3a 104.6(2), S2a-W-S4 111.9(3), S3a-W-S4 109.2(3), W-S2a-Fe 75.5(2), W-S3a-Fe 75.6(2), S2-Fe-S2a 118.0(4), S2-Fe-S3 103.8(2), S2-Fe-S3a 108.1(2), S3-Fe-S3a 115.5(4)

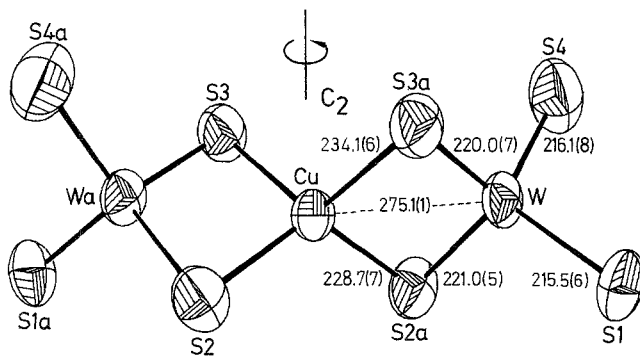


Abb. 2. Struktur des $[\text{Cu}(\text{WS}_4)_2]^{3-}$ -Anions (**2a**) in Kristallen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2(\text{NEt}_4)[\text{Cu}(\text{WS}_4)_2] \cdot 2 \text{MeCN}$ (**2**) mit interatomaren Abständen (pm). Symmetrieoperation a: \bar{x}, \bar{y}, z . Bindungswinkel ($^\circ$): W-Cu-Wa 170.3(2), S1-W-S2a 109.3(2), S1-W-S3a 110.3(2), S1-W-S4 109.3(3), S2a-W-S3a 108.3(2), S2a-W-S4 111.6(3), S3a-W-S4 108.0(3), W-S2a-Cu 75.4(2), W-S3a-Cu 74.5(2), S2-Cu-S2a 121.5(3), S2-Cu-S3 101.2(2), S2-Cu-S3a 108.1(2), S3-Cu-S3a 117.9(3)

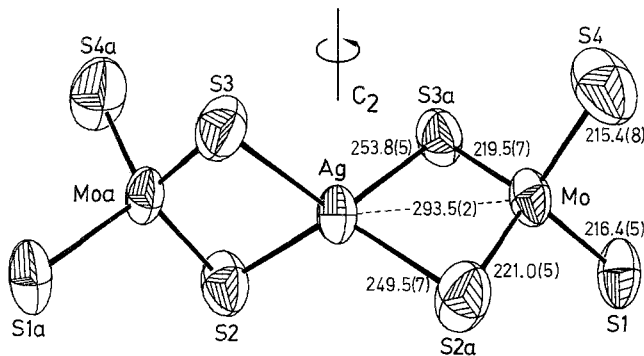


Abb. 3. Struktur des $[\text{Ag}(\text{MoS}_4)_2]^{3-}$ -Anions (**3a**) in Kristallen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2(\text{NEt}_4)[\text{Ag}(\text{MoS}_4)_2] \cdot \text{MeCN}$ (**3**) mit interatomaren Abständen (pm). Symmetrieoperation a: \bar{x}, \bar{y}, z . Bindungswinkel ($^\circ$): Mo-Ag-Moa 169.7(1), S1-Mo-S2a 107.1(2), S1-Mo-S3a 109.1(2), S1-Mo-S4 110.1(3), S2a-Mo-S3a 112.5(2), S2a-Mo-S4 110.6(3), S3a-Mo-S4 107.5(3), Ag-S2a-Mo 77.0(2), Ag-S3a-Mo 76.3(2), S2-Ag-S2a 126.8(3), S2-Ag-S3 93.3(2), S2-Ag-S3a 111.5(2), S3-Ag-S3a 123.4(3)

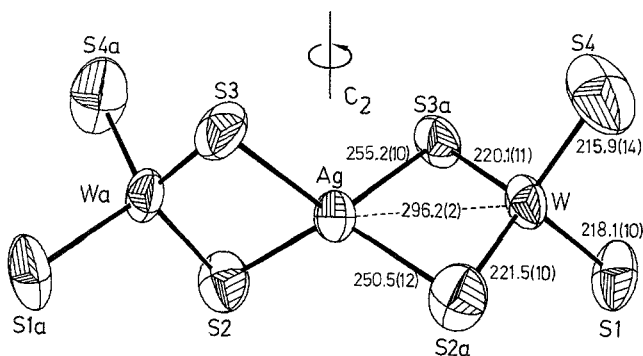


Abb. 4. Struktur des $[\text{Ag}(\text{WS}_4)_2]^{3-}$ -Anions (**4a**) in Kristallen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2(\text{NEt}_4)[\text{Ag}(\text{WS}_4)_2] \cdot \text{MeCN}$ (**4**) mit interatomaren Abständen (pm). Symmetrieoperation a: \bar{x}, \bar{y}, z . Bindungswinkel ($^\circ$): W-Ag-Wa 169.7(2), S1-W-S2a 108.9(4), S1-W-S3a 108.7(4), S1-W-S4 108.7(5), S2a-W-S3a 112.1(4), S2a-W-S4 110.8(5), S3a-W-S4 107.7(5), Ag-S2a-W 77.5(4), Ag-S3a-W 76.7(3), S2-Ag-S2a 127.9(5), S2-Ag-S3 92.8(3), S2-Ag-S3a 111.5(3), S3-Ag-S3a 123.5(5)

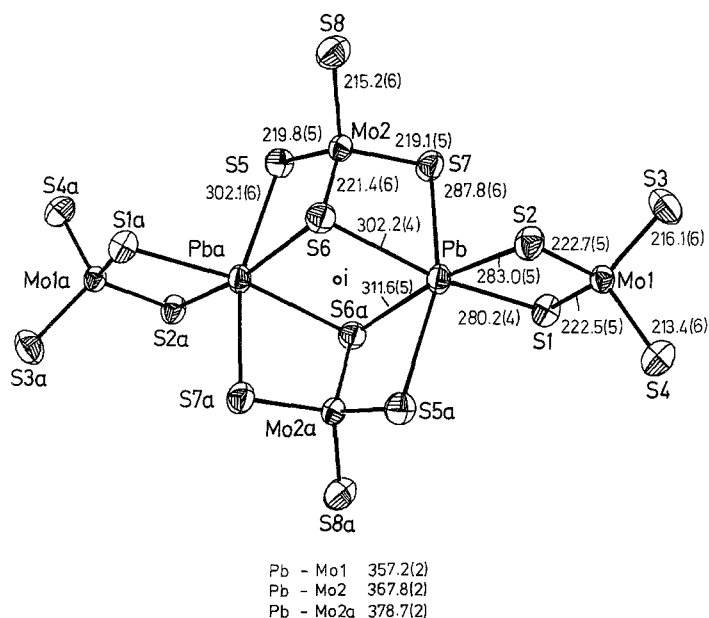


Abb. 7. Struktur des $[\text{Pb}_2(\text{MoS}_4)_4]^{4-}$ -Anions (**7a**) in Kristallen von $(\text{PPh}_4)_4[\text{Pb}_2(\text{MoS}_4)_4]$ (**7**) mit interatomaren Abständen (pm). Symmetrieoperation a: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$. Bindungswinkel ($^\circ$): S1-Mo1-S2 104.1(2), S1-Mo1-S3 110.8(2), S1-Mo1-S4 110.4(2), S2-Mo1-S3 112.5(2), S2-Mo1-S4 110.8(2), S3-Mo1-S4 108.2(2), S5-Mo2-S6 107.1(2), S5-Mo2-S7 111.2(2), S5-Mo2-S8 110.5(2), S6-Mo2-S7 106.0(2), S6-Mo2-S8 111.9(2), S7-Mo2-S8 110.0(2), Mo1-S1-Pb 89.8(2), Mo1-S2-Pb 89.1(2), Mo2-S6-Pb 87.8(2), Mo2-S7-Pb 92.0(2), Mo2-S5-Pba 91.7(2), Mo2-S6-Pba 88.9(2), Pb-S6-Pba 98.9(2), S1-Pb-S2 77.1(1), S1-Pb-S5a 98.7(1), S1-Pb-S6 168.8(2), S1-Pb-S6a 101.2(2), S1-Pb-S7 95.7(2), S2-Pb-S5a 99.7(2), S2-Pb-S6 102.5(1), S2-Pb-S6a 170.0(2), S2-Pb-S7 97.7(2), S5a-Pb-S6 92.5(1), S5a-Pb-S6a 70.7(2), S5a-Pb-S7 159.5(1), S6-Pb-S6a 81.1(2), S6-Pb-S7 73.1(1), S6a-Pb-S7 92.3(2)

Im isostrukturell zu $(\text{PPh}_4)_2[\text{Au}_2(\text{WS}_4)_2]$ [22] kristallisierenden **6** sind zwei Au-Atome zwischen zwei WOS_3^{2-} -Liganden gebunden [Abb. 6; S—Au—S = 167.4(2)—168.6(2) $^\circ$]. Die Au-Atome findet man auf drei Positionen fehlgeordnet, so daß insgesamt drei um ca. 120 $^\circ$ gegeneinander gedrehte $\text{W}_2\text{Au}_2\text{S}_4$ -Ringe entstehen (z. B. W, S2, Au2, S3a, Wa, S2a, Au2a, S3; vgl. Abb. 6). Zwei Anionhälften sind jeweils durch ein Symmetriezentrum verknüpft. Der Einfluß des gegenüber S kleineren terminalen Sauerstoff-Atoms zeigt sich u. a. an der Tatsache, daß alle O-W-S-Winkel erwartungsgemäß deutlich kleiner als die S-W-S-Winkel sind (vgl. Tab. 3). Da sich jede gefundene S-Position aufgrund der Fehlordnung aus ca. $\frac{2}{3} \text{S}_{\text{br}}$ und $\frac{1}{3} \text{S}_{\text{term}}$ zusammensetzt, ist bei einem Vergleich der Abstände zu berücksichtigen, daß hierdurch die W-S-Bindungen in den Achterrängen zu kurz, die Au-S-Bindungen zu lang erscheinen.

7 und **8** kristallisieren isostrukturell zu $(\text{PPh}_4)_4[\text{Sn}_2(\text{WS}_4)_4]$ [23]. Die Anionen **7a** und **8a** in **7** und **8** entstehen durch die Koordination von vier WS_4^{2-} -Liganden an zwei Pb-Atome, wobei sich eine verzerrte oktaedrische Umgebung der Pb-Atome ergibt*. Eine weitere (formale) Beschreibung wäre der Aufbau der Anionen durch eine Verknüpfung von zwei PbS_6 -Oktaedern und vier MS_4 -Tetraedern ($M = \text{Mo}, \text{W}$) über jeweils eine, zwei oder drei Kanten (Abb. 7 und 8), wobei zwei MS_4 -

* Das einsame Elektronenpaar wird aber sterisch praktisch kaum wirksam

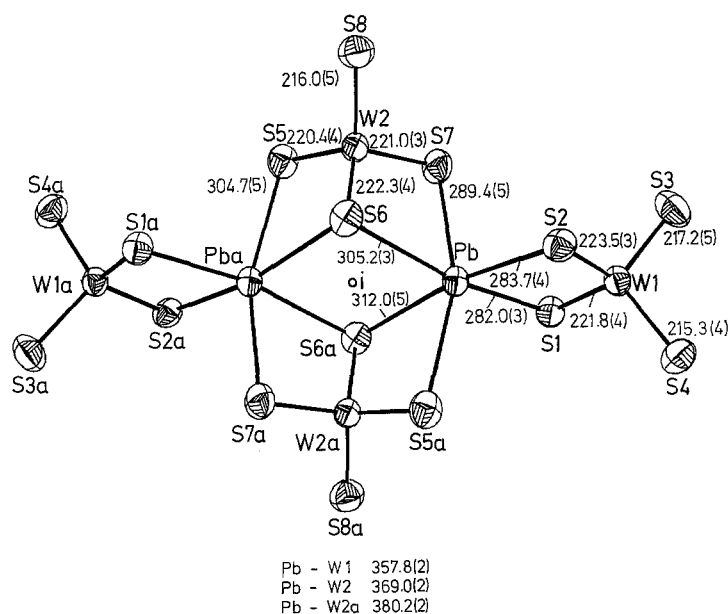


Abb. 8. Struktur des $[\text{Pb}_2(\text{WS}_4)_4]^{4-}$ -Anions (**8a**) in Kristallen von $(\text{PPh}_4)_4[\text{Pb}_2(\text{WS}_4)_4]$ (**8**) mit interatomaren Abständen (pm). Symmetrieoperation a: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$. Bindungswinkel ($^\circ$): S1-W1-S2 104.5(1), S1-W1-S3 110.2(2), S1-W1-S4 110.3(2), S2-W1-S3 112.7(2), S2-W1-S4 111.0(2), S3-W1-S4 108.1(2), S5-W2-S6 107.2(2), S5-W2-S7 110.7(2), S5-W2-S8 110.5(2), S6-W2-S7 106.7(1), S6-W2-S8 111.6(2), S7-W2-S8 110.0(2), W1-S1-Pb 89.6(1), W1-S2-Pb 88.9(1), W2-S6-Pb 87.3(1), W2-S7-Pb 91.6(1), W2-S5-Pba 91.3(1), W2-S6-Pba 89.1(1), Pb-S6-Pba 98.5(1), S1-Pb-S2 77.0(1), S1-Pb-S5a 98.7(1), S1-Pb-S6 168.7(1), S1-Pb-S6a 101.1(1), S1-Pb-S7 95.4(1), S2-Pb-S5a 99.6(1), S2-Pb-S6 102.4(1), S2-Pb-S6a 169.8(1), S2-Pb-S7 97.8(1), S5a-Pb-S6 92.5(1), S5a-Pb-S6a 70.6(1), S5a-Pb-S7 159.6(1), S6-Pb-S6a 81.5(1), S6-Pb-S7 73.4(1), S6a-Pb-S7 92.4(1)

Tetraeder verbrückend und zwei Tetraeder als terminale Liganden wirken. Die verbrückenden MS_4 -Liganden sind offensichtlich deutlich lockerer „in die Anionen **7a** und **8a** eingebunden“ als die terminalen. Zum einen sind die Pb-S1- und Pb-S2-Bindungen deutlich kürzer als alle anderen Pb-S-Bindungen; zum anderen sind die Unterschiede zwischen $M\text{-S}_{\text{br}}$ - und $M\text{-S}_{\text{term}}$ -Bindungslängen ($M = \text{Mo}, \text{W}$) bei den verbrückenden MS_4 -Liganden geringer als bei den terminalen Liganden (vgl. Abb. 7 und 8, Tab. 3), was als geringere Beeinflussung der verbrückenden Liganden durch Koordination an die Pb-Atome gedeutet werden kann. Diese geringere Beeinflussung durch eine schwächere Koordination führt u. a. dazu, daß der $M2-(\mu_3\text{-S})$ -Abstand kleiner als der mittlere $M1-(\mu_2\text{-S})$ -Abstand ($M = \text{Mo}, \text{W}$; vgl. Abb. 7 und 8) ist!

Bei **9** bis **25** handelt es sich um Verbindungen, bei denen die Polymerisation unter Ausbildung unendlicher $M'S_2\text{MS}_2M'S_2\dots$ Ketten [24–26], die bei Cu und Ag leicht auftritt, durch Blockierung von Koordinationsstellen der M' -Atome mit Hilfe von zusätzlichen Liganden unterbunden wurde.

Das $[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ -Anion (**9a**) besetzt im Kristallgitter ein Inversionszentrum. Die Schwefel-Atome des leicht verzerrten, gestauchten FeO_2S_4 -Oktaeders liegen daher exakt in einer Ebene. Die Fe—O-Bindungen sind nahezu senkrecht zur FeS_4 -Ebene [$\text{O—Fe—S} = 89.7(2)\text{—}90.3(2)^\circ$]. Die Länge der als Folge der oktaedrischen Koordination gegenüber **1a** stark aufgeweiteten Fe—S-Bindungen so-

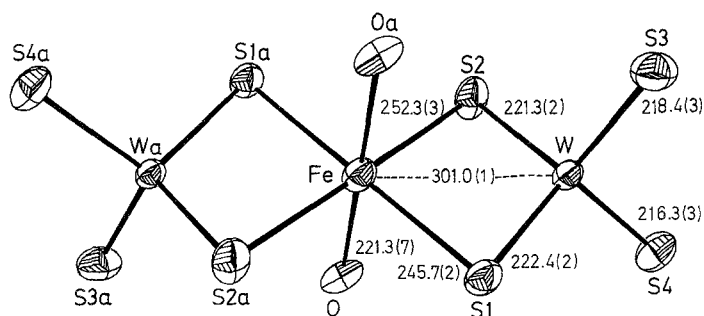


Abb. 9. Struktur des $[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ -Anions in Kristallen von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (9) mit interatomaren Abständen (pm). Symmetrieoperation a: \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} . Bindungswinkel ($^\circ$): S1-W-S2 107.9(1), S1-W-S3 108.7(1), S1-W-S4 109.6(1), S2-W-S3 109.5(1), S2-W-S4 111.0(1), S3-W-S4 110.1(1), W-S1-Fe 79.9(1), W-S2-Fe 78.6(1), S1-Fe-S2 92.2(1), S1-Fe-O 90.3(2), S2-Fe-O 90.2(2), O-Fe-W 96.2(2)

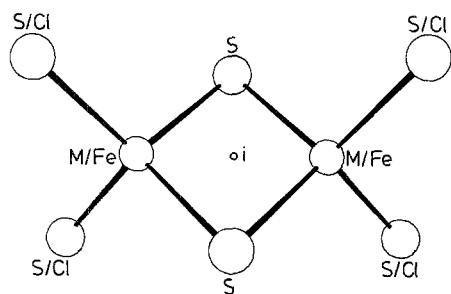


Abb. 10. Schematische Darstellung der $[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MO}_{4-n}\text{S}_n)]^{2-}$ -Anionen ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $n = 4, 3$) in 10–15 (zwei fehlgeordnete kantenverknüpfte $\text{S}_2\text{MS}_2/\text{S}_2\text{FeCl}_2$ -Tetraeder)

wie der Fe—O-Abstand (Abb. 9) stimmen sehr gut mit den entsprechenden Werten im $[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2(\text{DMF})_2]^{2-}$ [27] [Fe—S = 248.9(1), 253.4(2) überein; Fe—O = 208.2(4) pm]. Die Differenz der Mittelwerte der W-S_{br}- und W-S_{term}-Abstände in 9a (4.5 pm) ist geringer als in 1a (6.9 pm), was im Zusammenhang mit den gegenüber 1a größeren Fe-W- und Fe-S-Abständen (vgl. Abb. 1 und 9) erwartungsgemäß eine schwächere Koordination des WS_4^{2-} -Liganden in 9a anzeigt. Die FeS_2W -Ringe sind nicht eben; die Fe-S1-S2-Ebene ist gegenüber der W-S1-S2-Ebene um 13.7° geneigt.

Die Verbindungen 10–15 kristallisieren alle in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Mit Ausnahme des Anions in 12 besetzen alle $[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MO}_{4-n}\text{S}_n)]^{2-}$ -Anionen ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $n = 3, 4$; vgl. Abb. 10) fehlgeordnet das Inversionszentrum bei (0, 0, 0). Die Kationen besetzen das Inversionszentrum bei $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ($[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{DMF})_6]^{2+}$; vgl. Abb. 11) bzw. gruppieren sich um dieses Inversionszentrum herum (PPh_4^+ ; vgl. Abb. 12). Abb. 13 und 14 zeigen die Strukturen der Kationen in 10 und 13 mit geometrischen Daten. Ein Vergleich der Fe—O-Abstände der sechsfach koordinierten Fe-Atome in 10 [210.2(3)—214.9(3)] und 13 [209.5(4)—213.2(5) pm] zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Fe—O-Abständen in 9 (Abb. 9). Die oben beschriebene Anordnung von Anionen und Kationen in der Elementarzelle ist für 12 mit seinen zwei unterschiedlichen Kationen nicht möglich. Die $[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]^{2-}$ -Anionen besetzen hier zwei Inversionszentren (0, 0, 0 und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; diese wurden ursprünglich für 13 und die isostrukturelle Verbindung $(\text{PPh}_4)(\text{NMe}_3\text{CH}_2\text{Ph})[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]$ [18] übersehen). Ein Vergleich der Struktur-

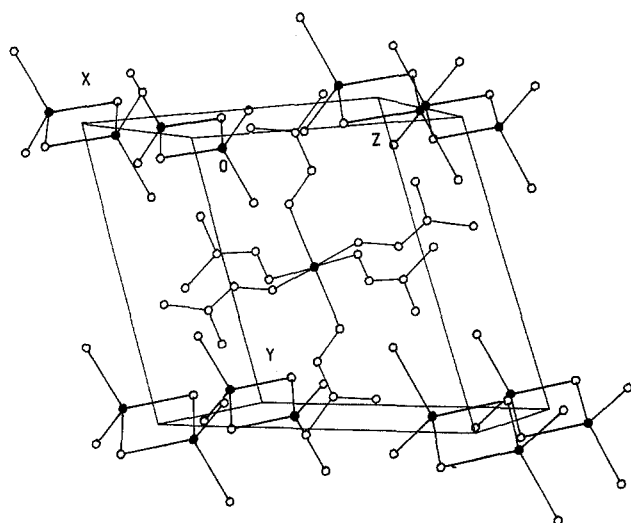


Abb. 11. Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Fe}(\text{DMF})_6][\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]$ (13)

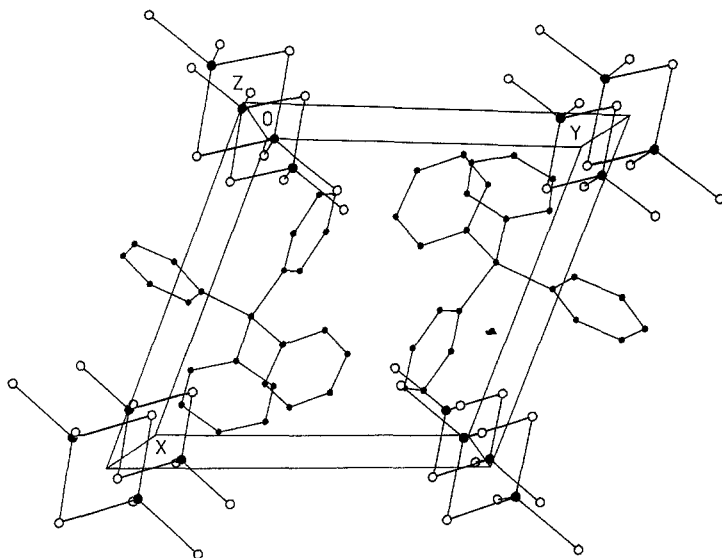


Abb. 12. Darstellung der Elementarzelle von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]$ (14)

daten der Anionen in 10–15 (Tabelle 3) zeigt eine große Ähnlichkeit der untersuchten Verbindungen, wobei zu berücksichtigen ist, daß alle in Tabelle 3 aufgeführten Werte durch die oben beschriebene Fehlordnung mehr oder weniger stark verfälscht sein dürften.

Die Anionen $[\text{NCCu}(\text{MoS}_4)]^{2-}$ (16a), $[\text{NCAg}(\text{MoS}_4)]^{2-}$ (17a) und $[\text{NCAg}(\text{WS}_4)]^{2-}$ (18a) in 16–18 (Abb. 15–17) entstehen analog zu 11–15 durch Addition eines neutralen $M'L_n$ -Fragments (CuCN, AgCN) an das Thiometallat-Anion.

16a–18a haben annähernd die gleiche Struktur (nahezu tetraedrisch koordiniertes Mo und W, etwa trigonal planar koordiniertes Cu und Ag). Während jedoch die Mo—Cu—C—N-Einheit in 16a auf einer zweizähligen Achse liegt und exakt

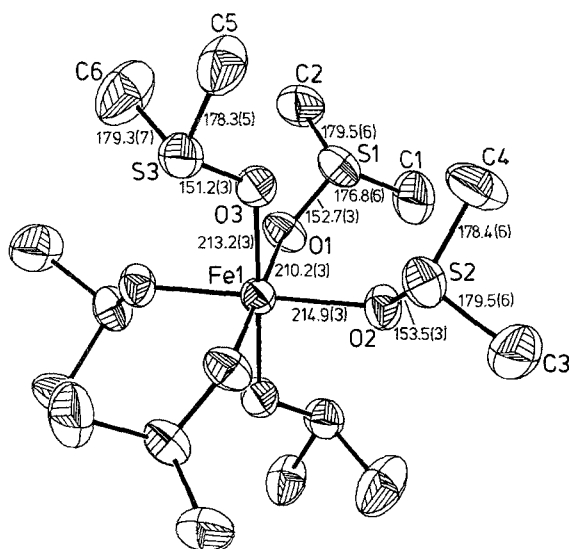


Abb. 13. Struktur des $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ -Kations in $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6][\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]$ (**10**) mit Bindungslängen (pm). Bindungswinkel ($^\circ$): O1-Fe1-O2 89.2(1), O1-Fe1-O3 89.9(1), O2-Fe1-O3 88.3(1), Fe1-O1-S1 120.6(2), Fe1-O2-S2 120.5(2), Fe1-O3-S3 123.6(2), O1-S1-C1 105.8(2), O1-S1-C2 103.4(2), C1-S1-C2 105.8(3), O2-S2-C3 104.0(2), O2-S2-C4 98.8(3), O3-S3-C5 104.0(2), O3-S3-C6 105.4(3), C5-S3-C6 98.1(3)

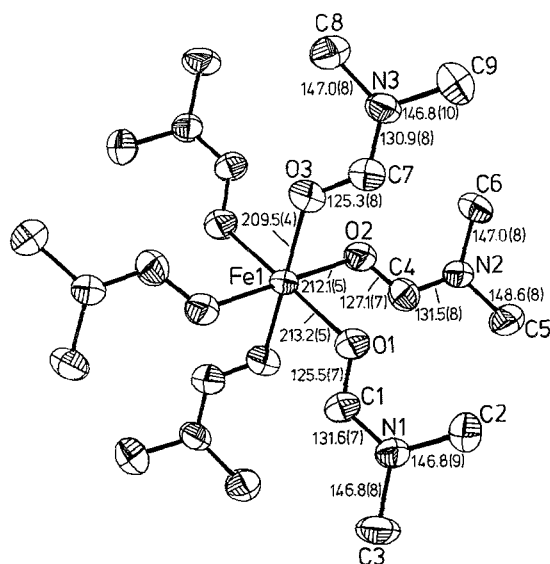


Abb. 14. Struktur des $[\text{Fe}(\text{DMF})_6]^{2+}$ -Kations in $[\text{Fe}(\text{DMF})_6][\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]$ (**13**) mit Bindungslängen (pm). Bindungswinkel ($^\circ$): O1-Fe1-O2 88.5(2), O1-Fe1-O3 91.0(2), O2-Fe1-O3 88.3(2), Fe1-O1-C1 122.8(4), Fe1-O2-C4 121.4(5), Fe1-O3-C7 123.3(4), O1-C1-N1 123.4(6), O2-C4-N2 121.4(6), O3-C7-N3 123.4(5), C1-N1-C2 122.1(5), C1-N1-C3 120.6(5), C2-N1-C3 117.1(5), C4-N2-C5 119.5(5), C4-N2-C6 122.4(5), C5-N2-C6 117.8(5), C7-N3-C8 122.0(6), C8-N3-C9 116.6(5)

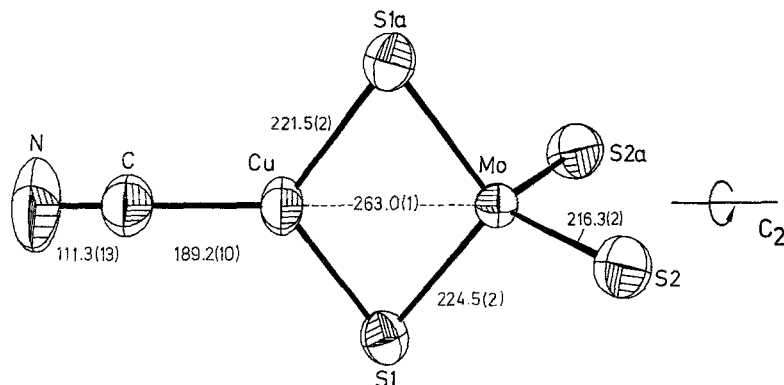


Abb. 15. Struktur des $[\text{NCCu}(\text{MoS}_4)]^{2-}$ -Anions (**16a**) in Kristallen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{NCCu}(\text{MoS}_4)]$ (**16**) mit interatomaren Abständen (pm). Symmetrieoperation a: $\bar{x}, y, 0.5-z$. Bindungswinkel ($^\circ$): S1-Mo-S1a 106.7(1), S1-Mo-S2 109.5(1), S1-Mo-S2a 110.0(1), S2-Mo-S2a 111.1(1), Mo-S1-Cu 72.3(1), S1-Cu-S1a 108.8(1), S1-Cu-C 125.6(2)

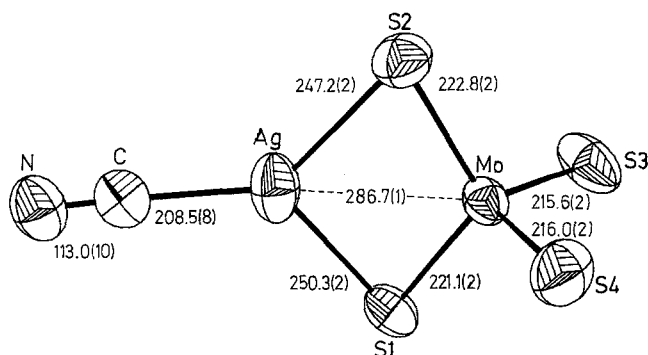


Abb. 16. Struktur des $[\text{NCAg}(\text{MoS}_4)]^{2-}$ -Anions (**17a**) in Kristallen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{NCAg}(\text{MoS}_4)]$ (**17**) mit interatomaren Abständen (pm). Bindungswinkel ($^\circ$): S1-Mo-S2 113.0(1), S1-Mo-S3 108.1(1), S1-Mo-S4 108.0(1), S2-Mo-S3 109.9(1), S2-Mo-S4 107.4(1), S3-Mo-S4 110.4(1), Mo-S1-Ag 74.6(1), Mo-S2-Ag 75.0(1), S1-Ag-S2 96.1(1), Mo-Ag-C 169.1(2), S1-Ag-C 128.3(2), S2-Ag-C 135.3(2), Ag-C-N 176.3(7)

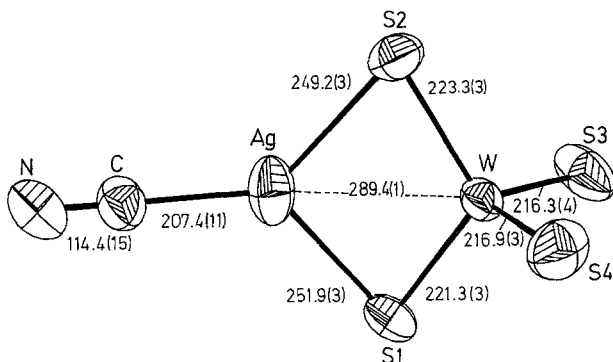


Abb. 17. Struktur des $[\text{NCAg}(\text{WS}_4)]^{2-}$ -Anions (**18a**) in Kristallen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{NCAg}(\text{WS}_4)]$ (**18**) mit interatomaren Abständen (pm). Bindungswinkel ($^\circ$): S1-W-S2 112.7(1), S1-W-S3 108.1(1), S1-W-S4 108.1(1), S2-W-S3 109.5(1), S2-W-S4 107.8(1), S3-W-S4 110.6(1), W-S1-Ag 75.1(1), W-S2-Ag 75.3(1), S1-Ag-S2 95.3(1), W-Ag-C 169.3(3), S1-Ag-C 128.1(3), S2-Ag-C 136.5(3), Ag-C-N 174.3(10)

linear ist, sind **17a** und **18a** relativ stark gewinkelt [**17a**: Mo—Ag—C = 169.1(2), Ag—C—N = 176.3(7) $^\circ$; **18a**: W—Ag—C = 169.3(3), Ag—C—N = 174.3(10) $^\circ$]. Diese „Verzerrung“ der Anionen ist deutlich stärker als im $[\text{NCAg}(\text{WS}_4)]^{2-}$ -Anion in Kristallen von $(n\text{-Pr}_4\text{N})_2[\text{NCAg}(\text{WS}_4)]$ [W—Ag—C = 179.0(3), Ag—C—N = 177.4(9) $^\circ$] [28]. Darüber hinaus scheint der WS_4^{2-} -Ligand in der zuletzt genannten Verbindung geringfügig stärker, der CN^- -Ligand dafür geringfügig schwächer an das Silber-Atom gebunden zu sein als in **18a**, wie folgender Vergleich der Bindungslängen zeigt (zuerst ist jeweils der Mittelwert für **18a** angegeben): W-S_{term} = 216.6/215.6, W-S_{br} = 222.3/222.7, Ag—S = 250.6/247.9, Ag—W = 289.4/289.0, Ag—C = 207.4/209.3, C—N = 114.4/110.5 pm.

Die Verknüpfung von $M'L_m$ -Einheiten ($M' = \text{Cu, Ag}; L = \text{Cl, Br, PPh}_3; m = 1, 2$) mit $[\text{MO}_{4-n}\text{X}_n]^{2-}$ -Anionen ($M = \text{Mo, W}; X = \text{S, Se}; n = 3, 4$) führt zur Bildung von **19–24** (Abb. 18–23).

Die Verbindungen mit MOS_3^{2-} -Liganden ($M = \text{Mo, W}$) sind strukturell verwandt [12]. So besitzen das $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{MoOS}_3)]^{2-}$ -Anion (**19a**) in **19** bzw. die

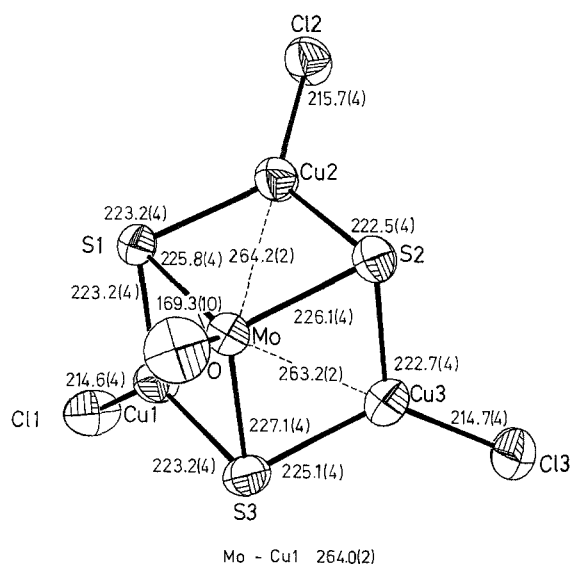


Abb. 18. Struktur des $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{MoOS}_3)]^{2-}$ -Anions in Kristallen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{MoOS}_3)]$ (**19**) mit interatomaren Abständen (pm). Bindungswinkel ($^\circ$): Cu1-Mo-Cu2 85.4(1), Cu1-Mo-Cu3 87.1(1), Cu2-Mo-Cu3 84.6(1), S1-Mo-S2 106.8(1), S1-Mo-S3 106.9(1), S2-Mo-S3 107.5(1), S1-Mo-O 112.1(4), S2-Mo-O 111.5(4), S3-Mo-O 111.6(4), S1-Cu1-S3 109.2(2), S1-Cu1-C11 121.8(2), S3-Cu1-C11 128.8(2), S1-Cu2-S2 108.9(2), S1-Cu2-C12 124.6(2), S2-Cu2-C12 126.4(2), S2-Cu3-S3 109.4(2), S2-Cu3-C13 122.8(2), S3-Cu3-C13 127.6(2), Cu1-S1-Mo 72.0(1), Cu2-S1-Mo 72.1(1), Cu1-S1-Cu2 106.7(2), Cu2-S2-Mo 72.1(1), Cu3-S2-Mo 71.8(1), Cu2-S2-Cu3 105.8(2), Cu1-S3-Mo 71.8(1), Cu3-S3-Mo 71.2(1), Cu1-S3-Cu3 108.2(2)

Verbindungen **21** und **22** zentrale Einheiten, die als verzerrte Würfel wie in **23**, jedoch mit einer bzw. zwei fehlenden Ecken betrachtet werden können. Allgemein werden bei einem Einsatz von MOS_3^{2-} -Liganden ($M = \text{Mo}, \text{W}$) würfelförmige (oder vom Würfel abgeleitete) bzw. käfigartige Strukturen [12] erzwungen, da weiche Kationen wie Cu^+ in diesem System nicht über Sauerstoff koordinieren und somit im MOS_3^{2-} -Liganden quasi eine Würfecke mit terminalem Liganden (O) bereits vorgebildet ist [29]. Das Vorhandensein eines vierten Schwefel- oder Selenatoms ermöglicht hier eine Weiterkoordination unter Bildung von Verbindungen wie **24** mit etwa linearer Anordnung der Metall-Atome (vgl. auch [29]) oder T-förmiger Struktur wie **20** (vgl. auch [30]). Ein Vergleich der Bindungsparameter in **19–24** (Tabelle 3) zeigt keine Auffälligkeiten, die auf Fehlernungen, partielle $\text{S} \rightarrow \text{O}$ -Substitution etc. hinweisen, lediglich die Mo—O-Bindung in **23** erscheint im Vergleich mit **21** und **22** etwas lang (vgl. auch [29]). Generell verhalten sich M -S- und M' -S-Abstände ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $M' = \text{Cu}, \text{Ag}$) in **19–24** unterschiedlich bezüglich der Zahl der Bindungen am S- bzw. M' -Atom. Während erwartungsgemäß M -(μ_3 -S)-Bindungen signifikant länger als M -(μ_2 -S)-Bindungen sind, hat die Koordinationszahl der Schwefel-Atome nahezu keinen Einfluß auf die M' -S-Bindungslängen (vgl. Abb. 19–21). Darüber hinaus führt eine Verlängerung der M' -S- bzw. M' -Se-Bindungen (bedingt durch eine Erhöhung der Koordinationszahl des M' -Atoms von 3 auf 4; vgl. Tabelle 3, Abb. 20, 21, 23) zu keiner oder nur zu einer geringen Verkürzung der entsprechenden M -S- bzw. M -Se-Bindung.

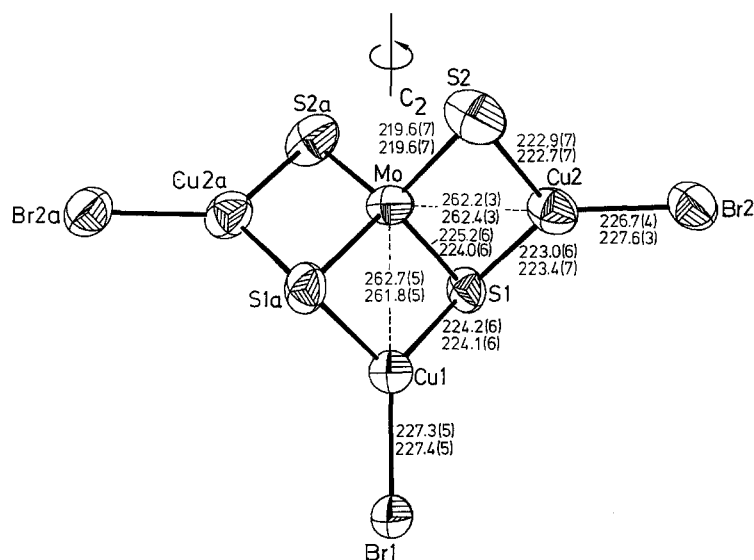


Abb. 19. Struktur des $[\text{Cu}_3\text{Br}_3(\text{MoS}_4)]^{2-}$ -Anions (**20a**) in Kristallen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}_3\text{Br}_3(\text{MoS}_4)] \cdot \text{MeCN}$ (**20**) mit interatomaren Abständen (pm). Unter den Werten für **20a** (Mo1-S21 in Tab. 3) sind jeweils die Werte für das zweite unabhängige Anion **20b** (Mo2-S22) in **20** angegeben. Die Atombezeichnung in dieser Abbildung entspricht der von **20a** und **20b** in Tabelle 3 nach Weglassen der jeweils letzten Ziffer des Atomsymbols in Tabelle 3. Symmetrieeoperation a: $0.5-x, y, 0.5-z$. Bindungswinkel ($^\circ$): Cu1-Mo-Cu2 **20a**: 87.3(1), **20b**: 86.9(1); Cu2-Mo-Cu2a **20a**: 174.6(2), **20b**: 173.9(2); S1-Mo-S1a **20a**: 108.1(3), **20b**: 108.5(3); S1-Mo-S2 **20a**: 108.0(2), **20b**: 109.4(2); S1-Mo-S2a **20a**: 109.7(2), **20b**: 108.1(2); S2-Mo-S2a **20a**: 113.1(4), **20b**: 113.3(4); Br1-Cu1-S1 **20a**: 125.6(2), **20b**: 125.8(2); S1-Cu1-S1a **20a**: 108.8(3), **20b**: 108.4(3); Mo-Cu2-Br2 **20a**: 174.5(2), **20b**: 174.7(2); Br2-Cu2-S1 **20a**: 125.7(2), **20b**: 123.3(2); Br2-Cu2-S2 **20a**: 126.1(2), **20b**: 129.4(2); S1-Cu2-S2 **20a**: 107.7(3), **20b**: 107.2(2); Mo-S1-Cu1 **20a**: 71.5(2), **20b**: 71.5(2); Mo-S1-Cu2 **20a**: 71.6(2), **20b**: 71.8(2); Cu1-S1-Cu2 **20a**: 108.3(2), **20b**: 107.4(3); Mo-S2-Cu2 **20a**: 72.7(2), **20b**: 72.8(2)

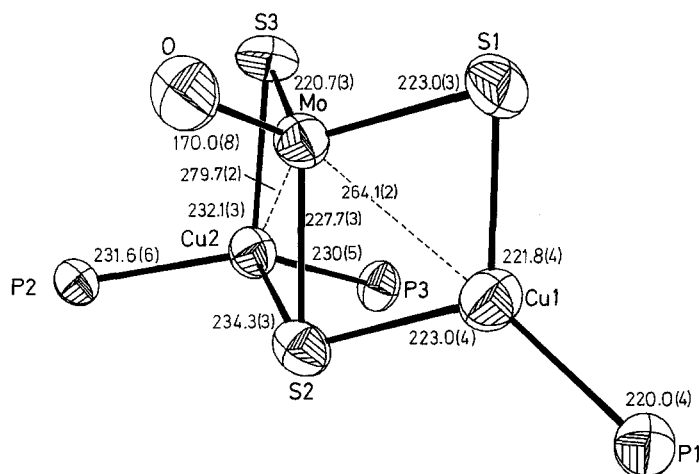


Abb. 20. Struktur der $\text{P}_3\text{Cu}_2(\text{MoOS}_3)$ -Einheit in Kristallen von $(\text{PPh}_3)_3\text{Cu}_2(\text{MoOS}_3) \cdot 0.8 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**21**) mit interatomaren Abständen (pm). Bindungswinkel ($^\circ$): Cu1-Mo-Cu2 89.9(1), S1-Mo-S2 106.7(1), S1-Mo-S3 111.0(1), S2-Mo-S3 107.4(1), S1-Mo-O 109.7(3), S2-Mo-O 110.4(3), S3-Mo-O 111.6(3), S1-Cu1-S2 108.7(1), S1-Cu1-P1 124.0(1), S2-Cu1-P1 124.6(1), S2-Cu2-S3 101.5(1), S2-Cu2-P2 111.4(1), S2-Cu2-P3 109.1(1), S3-Cu2-P2 105.3(1), S3-Cu2-P3 107.3(1), P2-Cu2-P3 120.3(1), Mo-S1-Cu1 72.9(1), Mo-S2-Cu1 71.7(1), Mo-S2-Cu2 74.5(1), Cu1-S2-Cu2 114.4(1), Mo-S3-Cu2 76.3(1)

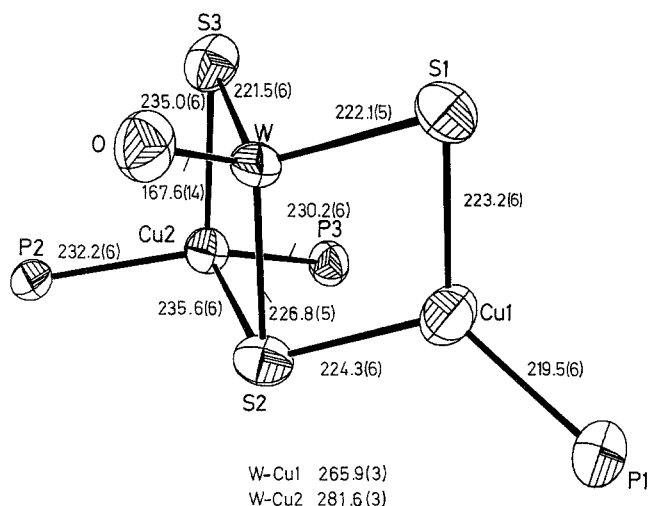


Abb. 21. Struktur der $P_3Cu_2(WOS_3)$ -Einheit in Kristallen von $(PPh_3)_3Cu_2(WOS_3) \cdot 0.8 CH_2Cl_2$ (**22**) mit interatomaren Abständen (pm). Bindungswinkel ($^\circ$): Cu1-W-Cu2 90.2(1), S1-W-S2 107.0(2), S1-W-S3 111.5(2), S2-W-S3 107.9(2), S1-W-O 109.8(5), S2-W-O 108.5(5), S3-W-O 111.9(5), S1-Cu1-S2 107.4(2), S1-Cu1-P1 124.5(2), S2-Cu1-P1 125.2(2), S2-Cu2-S3 100.8(2), S2-Cu2-P2 111.5(2), S2-Cu2-P3 109.4(2), S3-Cu2-P2 105.0(2), S3-Cu2-P3 107.5(2), P2-Cu2-P3 120.6(2), W-S1-Cu1 73.3(2), W-S2-Cu1 72.3(2), W-S2-Cu2 75.0(2), Cu1-S2-Cu2 115.0(2), W-S3-Cu2 76.1(2)

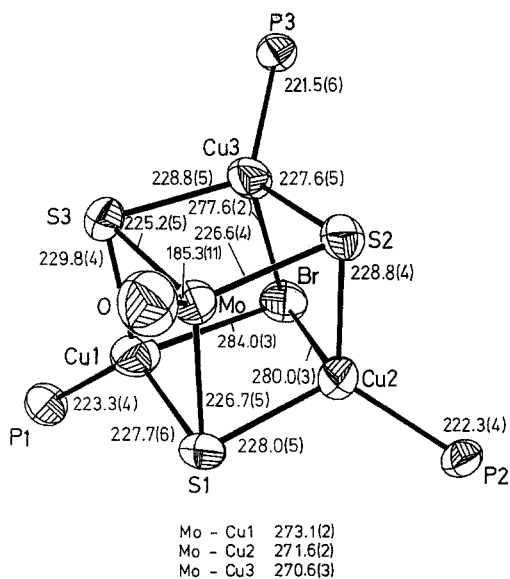
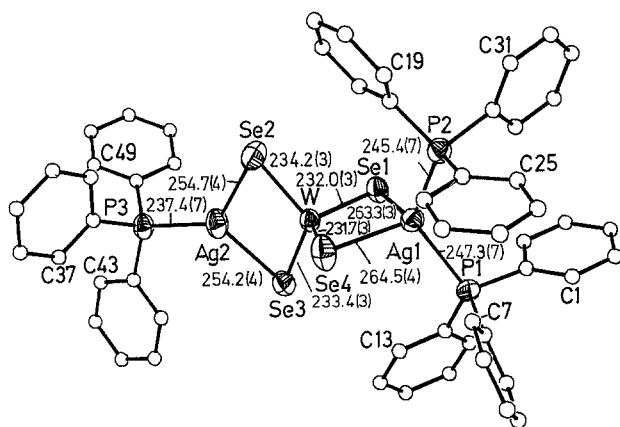


Abb. 22. Struktur der $\{Cu_3MoS_3Br\}P_3O$ -Einheit in Kristallen von $\{Cu_3MoS_3Br\}(PPh_3)_3O \cdot 0.5 Me_2CO$ (**23**) mit interatomaren Abständen (pm). Bindungswinkel ($^\circ$): Cu1-Mo-Cu2 72.8(1), Cu1-Mo-Cu3 72.2(1), Cu2-Mo-Cu3 72.6(1), S1-Mo-S2 106.7(2), S1-Mo-S3 106.3(2), S2-Mo-S3 106.7(2), S1-Mo-O 112.1(5), S2-Mo-O 111.6(4), S3-Mo-O 112.9(4), Br-Cu1-S1 96.9(1), Br-Cu1-S3 97.7(1), Br-Cu1-P1 109.7(1), S1-Cu1-S3 104.4(2), S1-Cu1-P1 122.8(2), S3-Cu1-P1 120.0(2), Br-Cu2-S1 98.0(2), Br-Cu2-S2 96.8(2), Br-Cu2-P2 108.0(1), S1-Cu2-S2 105.5(2), S1-Cu2-P2 121.3(2), S2-Cu2-P2 121.7(2), Br-Cu3-S2 97.8(1), Br-Cu3-S3 99.7(1), Br-Cu3-P3 105.4(1), S2-Cu3-S3 105.2(2), S2-Cu3-P3 122.4(2), S3-Cu3-P3 121.1(2), Cu1-Br-Cu2 69.9(1), Cu1-Br-Cu3 69.6(1), Cu2-Br-Cu3 70.3(1), Mo-S1-Cu1 73.9(2), Mo-S1-Cu2 73.4(2), Cu1-S1-Cu2 90.4(2), Mo-S2-Cu2 73.2(1), Mo-S2-Cu3 73.1(1), Cu2-S2-Cu3 89.4(1), Mo-S3-Cu1 73.8(2), Mo-S3-Cu3 73.2(1), Cu1-S3-Cu3 88.7(1)



W-Ag1 307.0(2)
W-Ag2 291.0(2)

Abb. 23. Struktur von $(PPh_3)_3Ag_2(WSe_4)$ in Kristallen von $(PPh_3)_3Ag_2(WSe_4) \cdot 0.8CH_2Cl_2$ (**24**) mit interatomaren Abständen (pm). Bindungswinkel ($^\circ$): Ag1-W-Ag2 177.9(1), Se1-W-Se2 108.1(1), Se1-W-Se3 107.0(1), Se1-W-Se4 113.2(1), Se2-W-Se3 113.4(1), Se2-W-Se4 107.1(1), Se3-W-Se4 108.1(1), Se1-Ag1-Se4 94.3(1), Se1-Ag1-P1 106.7(2), Se1-Ag1-P2 116.0(2), Se4-Ag1-P1 112.1(2), Se4-Ag1-P2 104.6(2), P1-Ag1-P2 120.2(2), Se2-Ag2-Se3 100.4(1), Se2-Ag2-P3 129.4(2), Se3-Ag2-P3 130.2(2), Ag1-Se1-W 76.3(1), Ag1-Se4-W 76.1(1), Ag2-Se2-W 72.9(1), Ag2-Se3-W 73.2(1)

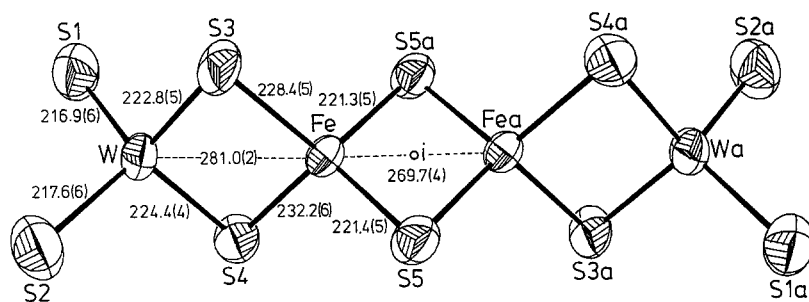


Abb. 24. Struktur des $[Fe_2S_2(WS_4)_2]^{4-}$ -Anions in Kristallen von $[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)_2 \cdot [Fe_2S_2(WS_4)_2] \cdot 3MeCN$ (**25**) mit interatomaren Abständen (pm). Symmetrieoperation a: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$. Bindungswinkel ($^\circ$): W-Fe-Fea 178.7(1), S1-W-S2 110.8(2), S1-W-S3 109.1(2), S1-W-S4 110.5(2), S2-W-S3 110.7(2), S2-W-S4 110.0(2), S3-W-S4 105.7(2), S3-Fe-S4 101.3(2), S3-Fe-S5 111.0(2), S3-Fe-S5a 113.3(2), S4-Fe-S5 114.7(2), S4-Fe-S5a 111.9(2), S5-Fe-S5a 104.9(2), W-S3-Fe 77.0(2), W-S4-Fe 75.9(2), Fe-S5-Fea 75.1(2)

Eine enge strukturelle Verwandtschaft besteht zwischen $[Fe_3S_2(WS_4)_3]^{4-}$ [31] und $[Fe_2S_2(WS_4)_2]^{4-}$ (**25a**; Abb. 24). $[Fe_3S_2(WS_4)_3]^{4-}$ entsteht formal aus **25a** durch Anlagerung einer neutralen $Fe(WS_4)$ -Einheit. **25a** besetzt im Kristallgitter ein Inversionszentrum und ist annähernd linear $[W-Fe-Fea = 178.7(1)^\circ]$. Während sich die WS_4^{2-} -Liganden in beiden Verbindungen bezüglich ihrer geometrischen Daten nicht unterscheiden, sind die $Fe-S_{apical}$ -Bindungen in $[Fe_3S_2(WS_4)_3]^{4-}$ [228.4(5)—230.7(4) pm] erwartungsgemäß deutlich länger, die $Fe-S(WS_4)$ - [225.0(5)—226.9(5) pm] und die $Fe-W$ -Abstände [277.0(2)—277.9(2) pm] etwas kleiner als in **25a**.

Tabelle 3a. Vergleich der interatomaren Abstände^a (pm) in **1** bis **27** ($M = \text{Mo}, \text{W}; M' = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ag} \dots$)

Verbindung	$M \dots M'$	$M-(\mu_2\text{-S})$	$M'-(\mu_2\text{-S})$	$M-(\mu_3\text{-S})$	$M'-(\mu_3\text{-S})$	$M-S_{\text{term}}$	$M-O_{\text{term}}$
1: $[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)[Fe(WS_4)_2] \cdot 2 MeCN$	274.8	223.8	225.0			216.9	
2: $[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)[Cu(WS_4)_2] \cdot 2 MeCN$	275.1	220.5	231.4			215.8	
3: $[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)[Ag(MoS_4)_2] \cdot MeCN$	293.5	220.3	251.7			215.9	
4: $[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)[Ag(WS_4)_2] \cdot MeCN$	296.2	220.8	252.9			217.0	
5: $(PPh_4)_2[Hg(WS_4)_2]$	308.3	224.2	260.3			216.2	174.6
6: $(PPh_4)_2[Au_2(WOS_3)_2]$	323.8	(222.2) ^b	(240.7) ^b			^b	
7: $(PPh_4)_4[Pb_2(MoS_4)_4]$	367.9	221.1	288.3	221.4	306.9	214.9	
8: $(PPh_4)_4[Pb_2(WS_4)_4]$	369.0	221.8	290.0	222.3	308.6	216.2	
9: $(NEt_4)_2[Fe(WS_4)_2(H_2O)_2]$	301.0	221.9	249.0			217.4	
10: $[Fe(DMSO)_6][Cl_2Fe(MoS_4)]^b$	277.6		(226.9) ^c			(219.0) ^d	
11: $[Fe(DMSO)_6][Cl_2Fe(MoS_3)]^b$	279.9		(228.1) ^c			(212.4) ^d	
12: $(PPh_4)(NMe_3CH_2Ph)[Cl_2Fe(WS_4)]^{b,f}$	280.9		(228.7) ^c			(220.0) ^{d,e}	
13: $[Fe(DMF)_6][Cl_2Fe(WS_4)]^b$	279.5		(227.1) ^c			(220.4) ^d	
14: $(PPh_4)_2[Cl_2Fe(WS_4)]^b$	279.4		(226.1) ^c			(221.3) ^d	
15: $(PPh_4)_2[Cl_2Fe(WS_4)] \cdot 2 CH_2Cl_2$	278.9		(227.0) ^c			(220.5) ^d	
16: $(PPh_4)_2[NCCu(MoS_4)]$	263.0	224.5	221.5			216.3	
17: $(PPh_4)_2[NCAg(MoS_4)]$	286.7	222.0	248.8			215.8	
18: $(PPh_4)_2[NCAg(WS_4)]$	289.4	222.3	250.6			216.6	
19: $(PPh_4)_2[Cu_3Cl_3(MoS_3)]$	263.8			226.3	223.3		169.3
20: $(PPh_4)_2[Cu_3Br_3(MoS_4)] \cdot MeCN^f$	262.3	219.6	222.8	224.6	223.7		
21: $(PPh_3)_3Cu_2(MoS_3) \cdot 0.8 CH_2Cl_2$	271.9	221.9	227.0	227.7	228.7		170.0
22: $(PPh_3)_3Cu_2(WOS_3) \cdot 0.8 CH_2Cl_2$	273.8	221.8	229.1	226.8	230.0		167.6
23: $\{Cu_3MoS_3Br\}(PPh_3)_3O \cdot 0.5 Me_2CO$	271.7			226.2	228.5		185.3
24: $(PPh_3)_3Ag_2(WSe_4) \cdot 0.8 CH_2Cl_2$	299.0	232.8 ^g	259.2 ^g				
25: $[(Ph_3P)_2N]_2(NEt_4)_2[Fe_2S_2(WS_4)_2] \cdot 3 MeCN$	281.0(2)	223.6	225.8 ^h			217.3	
26: $(PPh_4)_2[MoO(MoS_4)_2]$	298.4 ⁱ	224.5	240.8 ⁱ			213.7	174.3
27: $(PPh_4)_2[Br_2Fe(WOS_4)] \cdot DMF$	274.9(2)	225.9	223.9			239.2 ^j	171.3

^a Mittelwerte; durch Fehlordnung verfälschte Abstände in Klammern^b Vgl. Text^c Wegen Fehlordnung erscheinen $M-(\mu_2\text{-S})$ und $M'-(\mu_2\text{-S})$ überlagert^d Wegen Fehlordnung erscheinen $M-S_{\text{term}}$ und $Fe-Cl$ überlagert^e O und S_{term} zusätzlich fehlgeordnet^f Asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Anionen^g Se statt S^h $\mu_2\text{-S}$ an W gebundenⁱ $M' = Mo_{\text{zentral}}$ ^j Terminale S_2 -Gruppe statt S_{term}

Tabelle 3b. Vergleich der Bindungswinkel^a (°) in **1** bis **27** ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $M' = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ag} \dots$)

Verbindung	$S_{\text{br}}-M-S_{\text{br}}$	$S_{\text{br}}-M-S_{\text{term}}$	$S_{\text{term}}-M-S_{\text{term}}$	$S_{\text{br}}-M'-S_{\text{br}}^{\text{b}}$	$S_{\text{br}}-M'-S_{\text{br}}^{\text{c}}$	$M-S_{\text{br}}-M'$
1	104.6	110.1	111.7	103.8	112.4	75.6
2	108.3	109.8	109.3	101.2	113.9	75.0
3	112.5	108.6	110.1	93.3	118.3	76.6
4	112.1	109.0	108.7	92.8	118.6	77.1
5	111.7	109.1	108.9	91.0	119.5	78.7
6	(111.8) ^d	(107.0) ^{d,e}			(168.0) ^d	(88.1) ^d
7	107.1	111.0	108.2	73.6	95.7/166.1	89.9
8	107.3	110.9	108.1	73.7	95.7/166.0	89.6
9	107.9(1)	109.7	110.1	92.2	87.8/180	79.2
10	(104.6) ^f	(110.5) ^f	(110.3) ^f	f		(75.4) ^f
11	(104.2) ^f	(110.3) ^{f,g}	(113.4) ^{f,g}	f		(75.7) ^f
12^h	(104.3) ^f	(110.4) ^f	(110.9) ^f	f		(75.8) ^f
13	(104.0) ^f	(110.7) ^f	(110.0) ^f	f		(76.0) ^f
14	(103.7) ^f	(110.3) ^f	(111.8) ^f	f		(76.3) ^f
15	(104.2) ^f	(110.6) ^f	(110.0) ^f	f		(75.8) ^f
16	106.7	109.8	111.1	108.8		72.3
17	113.0	108.4	110.4	96.1		74.8
18	112.7	108.4	110.6	95.3		75.2
19	107.1	111.7 ^e		109.2		71.8
20^h	109.5			107.8		72.0
21	108.4	110.6 ^e		105.1		73.9
22	108.8	110.1 ^e		104.1		74.2
23	106.6	112.2 ^e		105.0		73.4
24	109.5 ⁱ			97.4 ⁱ		74.6 ⁱ
25	105.7(2)	110.1	110.8(2)	103.1	112.7	76.0
26	103.8	110.4	111.1	94.4 ^j	78.0/150.2 ^j	79.7 ^j
27	102.6(2)	108.4 ^e	106.0 ^k	104.0(2)		75.4

^a Mittelwerte; durch Fehlordnung verfälschte Winkel in Klammern^b Beide S_{br} sind an dasselbe M gebunden^c Die S_{br} sind an verschiedene M gebunden^d Vgl. Text^e O_{term} statt S_{term} ^f Wegen Fehlordnung erscheinen $M-S_{\text{br}}$ - und $M'-S_{\text{br}}$ - sowie $M-S_{\text{term}}$ - und Fe-Cl-Einheiten überlagert^g O und S_{term} zusätzlich fehlgeordnet^h Asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Anionenⁱ Se statt S^j $M' = \text{Mo}_{\text{zentral}}$ ^k Mittelwert beider $O-M-(S_2)_{\text{term}}$ -Winkel

Im Gegensatz zu $(PPh_4)_2[W_3S_9]$ [32], $Cs_2[W_3OS_8(H_2O)] \cdot 2H_2O$ [32] und $(PPh_4)_2[Mo_3S_9]$ [33] kristallisiert $(PPh_4)_2[MoO(MoS_4)_2]$ (**26**, Abb. 25) nicht fehlgeordnet. Das $[MoO(MoS_4)_2]^{2-}$ -Anion (**26 a**) unterscheidet sich bezüglich seiner Mo—S-Bindungslängen nur geringfügig von $[MoS(MoS_4)_2]^{2-}$. Entsprechende Bindungen an den beiden äußeren Mo-Atomen haben in $[MoS(MoS_4)_2]^{2-}$ [213.4(4)—214.8(3) bzw. 223.1(3)—225.1(3) pm] praktisch die gleiche Länge wie in

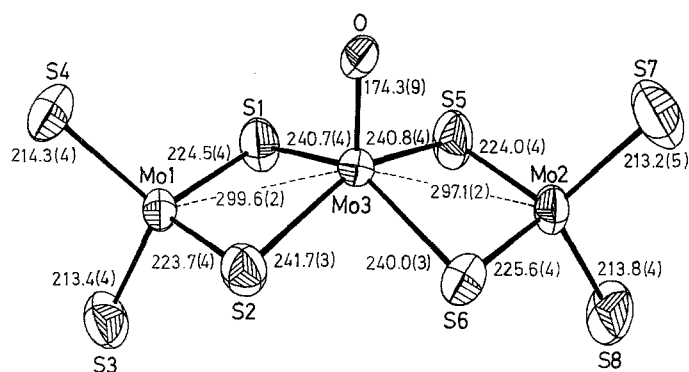


Abb. 25. Struktur des $[\text{MoO}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ -Anions in Kristallen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{MoO}(\text{MoS}_4)_2]$ (**26**) mit interatomaren Abständen (pm). Bindungswinkel ($^\circ$): Mo1-Mo3-Mo2 151.9(1), S1-Mo1-S2 103.9(1), S1-Mo1-S3 110.0(2), S1-Mo1-S4 111.5(2), S2-Mo1-S3 107.6(1), S2-Mo1-S4 112.3(2), S3-Mo1-S4 111.1(2), S5-Mo2-S6 103.7(1), S5-Mo2-S7 112.0(2), S5-Mo2-S8 109.8(2), S6-Mo2-S7 111.4(2), S6-Mo2-S8 108.6(2), S7-Mo2-S8 111.1(2), S1-Mo3-S2 94.1(1), S1-Mo3-S5 78.1(1), S1-Mo3-S6 147.2(1), S1-Mo3-O 106.1(3), S2-Mo3-S5 153.1(1), S2-Mo3-S6 77.9(1), S2-Mo3-O 104.3(3), S5-Mo3-S6 94.7(1), S5-Mo3-O 102.6(3), S6-Mo3-O 106.8(3), Mo1-S1-Mo3 80.1(1), Mo1-S2-Mo3 80.0(1), Mo2-S5-Mo3 79.4(1), Mo2-S6-Mo3 79.2(1)

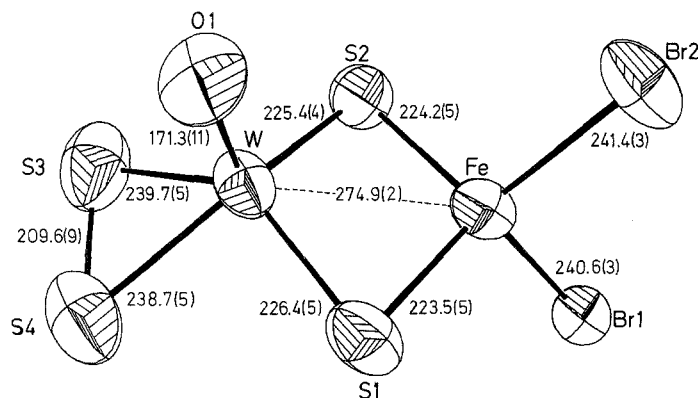


Abb. 26. Struktur des $[\text{Br}_2\text{Fe}(\text{WOS}_4)]^{2-}$ -Anions in Kristallen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Br}_2\text{Fe}(\text{WOS}_4)] \cdot \text{DMF}$ (**27**) mit interatomaren Abständen (pm). Bindungswinkel ($^\circ$): S1-W-S2 102.6(2), S1-W-S3 138.5(2), S1-W-S4 92.3(2), S1-W-O 107.2(5), S2-W-S3 91.7(2), S2-W-S4 133.1(2), S2-W-O 109.6(4), S3-W-S4 52.0(2), S3-W-O 104.1(4), S4-W-O 107.8(4), Br1-Fe-Br2 105.3(1), Br1-Fe-S1 108.8(2), Br1-Fe-S2 110.0(2), Br2-Fe-S1 117.7(2), Br2-Fe-S2 111.0(2), S1-Fe-S2 104.0(2), W-S1-Fe 75.3(2), W-S2-Fe 75.4(2), W-S3-S4 63.8(2), W-S4-S3 64.2(2)

26 a (Abb. 25). Die Mo—S_{br}-Abstände sind in **26 a** im Mittel 1.4 pm größer als in $[\text{MoS}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$, was zwar durch den stärkeren induktiven Effekt des zentralen Sauerstoff-Atoms erklärbar wäre, was aber gerade aufgrund der Fehlordnung des $[\text{MoS}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ -Anions an der Grenze der Signifikanz liegen dürfte.

$(\text{PPh}_4)_2[\text{Br}_2\text{Fe}(\text{WOS}_4)] \cdot \text{DMF}$ (**27**, Abb. 26) kristallisiert isostrukturell zu $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoOS}_4)] \cdot \text{DMF}$ [34]. Der „Austausch“ von Mo gegen W und Cl gegen Br bedingt im Anion (**27 a**) in **27** (natürlich mit Ausnahme der Fe—Hal-Abstände) nur eine geringe Veränderung der Bindungsparameter. Lediglich die W—O- und die W—S_{br}-Bindungen erscheinen gegenüber $[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoOS}_4)]^{2-}$ [166.0(8) bzw. 229.7(4)—230.8(4) pm] etwas verkürzt bzw. verlängert.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung NRW für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Müller A., Diemann E. (1971) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*: 65
- [2] Zumft W. G. (1978) *Eur. J. Biochem.* **91**: 345
- [3] Vgl. auch Newton W. E., Schultz F. A., Gheller S. F., Lough S., McDonald J. W., Conradson S. D., Hedman B., Hodgson K. O. (1986) *Polyhedron* **5**: 567
- [4] Müller A., Diemann E. (1981) *Transition Metal Coordination Compounds with Simple Sulfur Containing Ligands and Related Bioinorganic Aspects*. In: Müller A., Diemann E. (Hrsg.) *Transition Metal Chemistry*. Verlag Chemie, Weinheim, S. 221
- [5] Müller A. (1986) *Polyhedron* **5**: 323; Eltzner W., Breyse M., Lacroix M., Vrinat M. (1986) *Polyhedron* **5**: 203; Breyse M., Eltzner W., Lacroix M., Leclercq C., Vrinat M., Müller A., Diemann E. (1988) *Polyhedron* **7**: 2405
- [6] Jostes R., Müller A. (1988) *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **164**: 211
- [7] Müller A., Diemann E., Jostes R., Bögge H. (1981) *Angew. Chem.* **93**: 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**: 934; Müller A., Diemann E. (1987) *Metallothio Anions*. In: Wilkinson G., Gillard R. D., McCleverty J. A. (Hrsg.) *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2. Pergamon Press, Oxford, S. 559
- [8] Diemann E., Müller A. (1973) *Coord. Chem. Rev.* **10**: 79
- [9] Coucouvanis D. (1981) *Acc. Chem. Res.* **14**: 201
- [10] Holm R. H. (1981) *Chem. Soc. Rev.* **10**: 455
- [11] Averill B. A. (1983) *Struct. Bonding* **53**: 59
- [12] Müller A., Schimanski U., Schimanski J. (1983) *Inorg. Chim. Acta* **76**: L245
- [13] McDonald J. W., Friesen G. D., Newton W. E., Müller A., Hellmann W., Schimanski U., Trautwein A., Bender U. (1983) *Inorg. Chim. Acta* **76**: L297
- [14] Müller A., Hellmann W., Schneider J., Schimanski U., Demmer U., Trautwein A., Bender U. (1982) *Inorg. Chim. Acta* **65**: L41
- [15] Müller A., Hellmann W., Römer C., Römer M., Bögge H., Jostes R., Schimanski U. (1984) *Inorg. Chim. Acta* **83**: L75
- [16] Müller A., Dartmann M., Römer C., Clegg W., Sheldrick G. M. (1981) *Angew. Chem.* **93**: 1118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**: 1060
- [17] Müller A., Dommrose A. M., Jaegermann W., Krickemeyer E., Sarkar S. (1981) *Angew. Chem.* **93**: 1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**: 1061
- [18] Müller A., Tölle H. G., Bögge H. (1980) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **471**: 115; Müller A., Bögge H., Tölle H. G., Jostes R., Schimanski U., Dartmann M. (1980) *Angew. Chem.* **92**: 665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**: 654
- [19] Nicolet Analytical Instruments "SHELXTL" Revision 5.1, Dezember 1985
- [20] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV. Kynoch Press, Birmingham 1974
- [21] Paulat-Böschchen I., Krebs B., Müller A., Königer-Ahlborn E., Dornfeld H., Schulz H. (1978) *Inorg. Chem.* **17**: 1440
- [22] Müller A., Dornfeld H., Henkel G., Krebs B., Vieggers M. P. A. (1978) *Angew. Chem.* **90**: 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**: 52
- [23] Müller A., Paulat-Böschchen I., Krebs B., Dornfeld H. (1976) *Angew. Chem.* **88**: 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**: 633
- [24] Müller A., Sarkar S. (1977) *Angew. Chem.* **89**: 748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**: 705
- [25] Müller A., Menge R. (1972) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **393**: 259
- [26] Binnie W. P., Redman M. J., Mallio W. J. (1970) *Inorg. Chem.* **9**: 1449
- [27] Stremple P., Baenziger N. C., Coucouvanis D. (1981) *J. Am. Chem. Soc.* **103**: 4601

- [28] Gheller S. F., Hambley T. W., Rodgers J. R., Brownlee R. T. C., O'Connor M. J., Snow M. R., Wedd A. G. (1984) *Inorg. Chem.* **23**: 2519
- [29] Müller A., Bögge H., Schimanski U. (1983) *Inorg. Chim. Acta* **69**: 5
- [30] Clegg W., Garner C. D., Nicholson J. R. (1983) *Acta Cryst.* **C39**: 552
- [31] Müller A., Hellmann W., Bögge H., Jostes R., Römer M., Schimanski U. (1982) *Angew. Chem.* **94**: 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**: 860; *Angew. Chem. Suppl.*: 1757
- [32] Müller A., Bögge H., Krickemeyer E., Henkel G., Krebs B. (1982) *Z. Naturforsch.* **37b**: 1014
- [33] Pan W. H., Leonowicz M. E., Stiefel E. I. (1983) *Inorg. Chem.* **22**: 672
- [34] Müller A., Sarkar S., Bögge H., Jostes R., Trautwein A., Lauer U. (1983) *Angew. Chem.* **95**: 574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**: 561; *Angew. Chem. Suppl.*: 747

Eingegangen 11. Oktober 1988. Angenommen 15. Dezember 1988