

elektronenschiebenden, peripheren Ethylgruppen, so wird die Ringoxidation zum Radikalkation deutlich erleichtert: das Oxidationspotential des Cer-Doppeldeckers ist um 0.36 V niedriger als das des Magnesium-Komplexes.

Bei  $(BChl)_2$  handelt es sich ebenfalls um ein Paar hochalkylierter, zudem noch hydrierter Tetrapyrrol-Systeme. Die Assoziation zum „special pair“ bewirkt bei Bacteriochlorophyll a zusätzlich zur Anwesenheit des Magnesiums eine weitere Erleichterung der Ringoxidation: das Oxidationspotential des Dimers ist um etwa 0.2 V kleiner als das des Monomers<sup>[12]</sup>. Ein entsprechender, aber mit etwa 0.07 V deutlich geringerer Effekt wurde kürzlich auch an den Dimeren des 5,10,15,20-Tetrakis(benzo[15]krone-5)porphyrinatmagnesiums festgestellt, die aus diesem Komplex durch Einwirkung von Kaliumsalzen entstehen<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 11. November 1985,  
veränderte Fassung am 2. Januar 1986 [Z 1528]

- [1] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **180** (1984) 385, zit. Lit.
- [2] M. S. Davis, A. Forman, L. K. Hanson, J. P. Thornber, J. Fajer, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 3325.
- [3] J. W. Buchler, H.-G. Kapellmann, M. Knoff, K.-L. Lay, S. Pfeifer, *Z. Naturforsch. B* **38** (1983) 1339.
- [4] J. W. Buchler, M. Knoff in G. Blauer, H. Sund (Hrsg.): *Optical Properties and Structure of Tetrapyrroles*, de Gruyter, Berlin 1985, S. 91.
- [5] J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski, H. Paulus, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [6] a) J. W. Buchler, K. Elsässer, M. Kihn-Botulinski, B. Scharbert, S. Tansil, *ACS Symp. Ser.*, im Druck; b) M. Kihn-Botulinski, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1986.
- [7] P. Gans, J.-C. Marchon, C. A. Reed, J.-R. Regnard, *Nouv. J. Chim.* **5** (1981) 203.
- [8] Einige Daten der Cer(IV)-bisporphyrinat-Salze **1a**, **1b**, **2** und **3**: UV/Vis,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg $\epsilon$ ): **1a**: 390 (4.96), 1340 (3.67); **1b**: 396 (5.27), 542 (4.08), 1350 (3.42); **2**: 354 (4.94), 515 (3.87), 808 (4.50), 1270 (3.75), 1762 (3.14); **3**: 384 (5.04), 662 (3.53), 1350 (3.93). - IR (KBr),  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: **1a** und **1b**: 1290; **2**: 1525; **3**: 1270 („oxidation state marker“ nach [9]). -  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta$ -Werte (durch Paramagnetismus zum Teil stark verbreiterte Linien ohne Feinstruktur): **1a**: 3.78 ( $p\text{-CH}_3$ ), 7.81, 8.00 ( $m$ - oder  $o$ -H); **1b**: 3.20 ( $p\text{-CH}_3$ ), 7.04, 7.99 ( $o$ -H, *endo* oder *exo*), 7.52, 7.85 ( $m$ -H, *endo* oder *exo*); **2**: 2.25 (sehr breit und stark; einziges Signal); **3**: 7.07, 7.65, 8.81 (Aryl-H); Signale peripherer Protonen in **1a**, **1b** und **3** nicht auffindbar. - Spezifische Leitfähigkeiten  $\kappa$  [ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] in DCE: **1a**:  $2.0 \times 10^{-6}$ ; **2**:  $2.7 \times 10^{-6}$ ; **3**:  $2.2 \times 10^{-6}$ .
- [9] E. T. Shiomura, M. A. Philippi, H. M. Goff, W. F. Scholz, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6778.
- [10] A. Stanienda, G. Bibel, *Z. Phys. Chem. (N.F.)* **52** (1967) 254. - Diese Autoren haben Zn(TPP) und Mg(TPP) in Butyronitril/ $\text{LiClO}_4$  untersucht.
- [11] J. H. Fuhrhop, K. M. Kadish, D. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5140.
- [12] R. R. Prince, P. L. Dulton in R. C. Clayton, W. R. Sistrom (Hrsg.): *The Photosynthetic Bacteria*, Plenum Press, New York 1978, S. 439.
- [13] G. Bhaskar Maiya, V. Krishnan, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3253.

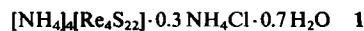
## $[\text{Re}_4^{IV}\text{S}_{22}]^{4-}$ , ein hochsymmetrischer Metall-Schwefel-Cluster mit sechs $\text{S}_3^{2-}$ -Liganden

Von Achim Müller\*, Erich Krickemeyer und Hartmut Bögge  
Professor Rolf Appel zum 65. Geburtstag gewidmet

Homo- und heteronucleare Metall-Schwefel-Cluster der elektronenarmen Übergangsmetalle sind im Zusammenhang mit der Heterogenkatalyse von großem Interesse<sup>[1]</sup>. So ist z.B.  $[\text{Mo}_3^{IV}\text{S}_{13}]^{2-}$  ein Modell für den Katalysator  $\text{MoS}_2$  und das Produkt der thermischen Zersetzung des

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

$\text{NH}_4^+$ -Salzes ein hervorragender Katalysator für verschiedene Prozesse wie z. B. die Entschwefelung von Erdöl<sup>[1]</sup>. Entsprechende Rheniumverbindungen sollten wegen der veränderten Elektronenstruktur noch bessere Katalysatoren sein. Es ist uns jetzt gelungen,  $[\text{Re}_4\text{S}_{22}]^{4-}$ , den ersten diskreten Rhenium-Schwefel-Cluster, als  $\text{NH}_4^+$ -Salz **1** zu isolieren<sup>[2]</sup>. Im Clusteranion  $[\text{Re}_4\text{S}_{22}]^{4-}$  liegen bisher nicht bekannte  $\text{M}_2\text{S}_3$ -Ringe vor.



Das rotbraune, diamagnetische, kubisch kristallisierende Salz **1** ist wasserlöslich und bildet sich beim Erwärmen einer mit  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  reduzierten Perrhenat-Lösung mit einer wäßrigen Polysulfid-Lösung<sup>[3]</sup>. Es wurde durch Elementaranalyse, magnetische Messung, UV/VIS-, IR- und Raman-Spektroskopie<sup>[3]</sup>, Thermogravimetrie, Pulverdiffraktometrie<sup>[4]</sup> sowie Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> charakterisiert. Vier Re- und vier S-Atome bilden einen Würfel (Abb. 1 links). Die Koordinationszahl 6 der Metallatome wird durch sechs die Kubusflächen überbrückende  $\text{S}_3^{2-}$ -Liganden erreicht; diese Art von Clusterstabilisierung war bisher nicht bekannt. Aus der beschriebenen Koordination resultiert für das Clusteranion trotz seiner Größe annähernd  $T_d$ -Symmetrie<sup>[6]</sup> (exakt erfüllt für das Fragment ohne zentrale  $\text{S}_3$ -Atome). Die sechs  $\text{Re}_2\text{S}_3$ -Ringe haben Briefumschlagkonformation (Abb. 1 rechts, mit Torsionswinkeln).

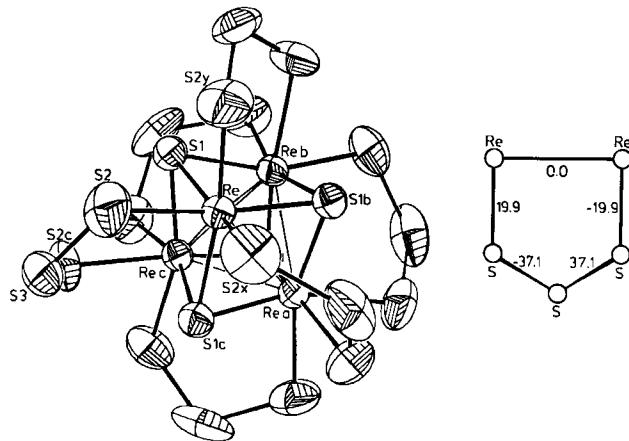


Abb. 1. Links: Struktur (40% Ellipsoid-Plot) des  $[\text{Re}_4\text{S}_{22}]^{4-}$ -Anions in Kristallen von **1**. Wichtige Bindungsängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Re-Re 276.4(3), Re-S1 231.9(7), Re-S2 246.3(12), S2-S3 214.0(30), S1-S1c 366.9(19); S1-Re-S1c 104.6(4), S1-Re-S2 87.7(4), S1-Re-S2x 159.5(6), S2-Re-S2x 76.3(7), Re-S1-Re 73.2(2), Re-S2-S3 108.4(9), S2-S3-S2c 112.3(10). Rechts:  $\text{Re}_2\text{S}_3$ -Ringsystem mit Torsionswinkeln [ $^\circ$ ].

Die Re-Atome sind durch Metall-Metall-Bindungen verknüpft, was sich am Diamagnetismus von **1** und an den kurzen Re-Re-Abständen (ca. 276 pm) zeigt. Das Vorliegen des  $\text{Re}_4$ -Tetraeders steht in Übereinstimmung mit unseren Abzählregeln für Cluster<sup>[7]</sup>. Nach Extended-Hückel-SCCC-MO-Rechnungen hat das Clusteranion von **1** im HOMO/LUMO-Bereich sechs bindende ( $a_1$ ,  $e$ ,  $t_2$ , im Cluster besetzt) und sechs antibindende MOs ( $t_1$ ,  $t_2$ , unbesetzt), die vorwiegend Re-5d-Charakter haben. Die Stabilisierung des  $\text{Re}_4\text{S}_4$ -Clusters erfolgt jedoch vorwiegend durch das Re-S-Bindungssystem (MOs:  $a_1$ ,  $e$ ,  $t_1$ ,  $2t_2$ ). Wegen der hohen Symmetrie von  $[\text{Re}_4\text{S}_{22}]^{4-}$  sind die Schwingungsspektren von **1** sehr bandenarm<sup>[3]</sup>.

Nach ersten Untersuchungen zerfällt sich **1** thermisch im Vakuum über mehrere Stufen zu  $\text{ReS}_2$  und schließlich

oberhalb von 1000°C zu Rhenium und Schwefel<sup>[8]</sup>. Die Zwischenprodukte könnten sich als Hydrodesulfurierungskatalysatoren eignen.

Eingegangen am 31. Oktober,  
ergänzte Fassung am 12. Dezember 1985 [Z 1514]

- [1] A. Müller, *Polyhedron*, im Druck; S. Harris, R. R. Chianelli, *J. Catal.* 86 (1984) 400; H. Topsoe, B. S. Clausen, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (1984) 395.
- [2] Zu vernetzten, interessanten Oktaederclustern vgl. W. Bronger, *Angew. Chem.* 93 (1981) 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 52.
- [3] IR (Festkörper; CsI-Preßling): ca. 3500 (m) ( $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ), ca. 3150 (m) ( $\nu_{as}(\text{NH}^{\ddagger})$ ), 1600 (m) ( $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ), 1400 (s) ( $\delta(\text{NH}^{\ddagger})$ ), ca. 500 (m, br) ( $\text{H}_2\text{O}$ -Libration), 465 (m) ( $\nu_{as}(\text{S-S})$ , F<sub>2</sub>), 339 (m) ( $\nu_{as}(\text{Re}_4\text{S}_4)$ , F<sub>2</sub>), 230 (m); Raman (Festkörper;  $\lambda_c = 647.1 \text{ nm}$ ): 460 (br) ( $\nu(\text{S-S})$ , A<sub>1</sub>), 185 (s) ( $\nu(\text{Re}_4\text{S}_4)$ , A<sub>1</sub>); UV/VIS (Festkörper-Reflexion/Cellulose-Verreibung):  $\lambda \approx 600$  (sh),  $\approx 440$  (sh),  $\approx 350 \text{ nm}$ .
- [4] Starke Reflexe bei  $d = 880, 763, 538, 459, 400, 349, 311, 293, 257, 253, 240, 232, 229, 219, 213, 198 \text{ pm}$ . Das gemessene Diagramm stimmt mit dem aus den Daten der Röntgen-Strukturanalyse berechneten hinsichtlich der Reflexabfolge und der Intensitäten sehr gut überein.
- [5] 1 kristallisiert kubisch;  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 1518.1(3) \text{ pm}$ ,  $V = 34987 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 2.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Empirische Absorptionskorrektur. Lösung der Struktur mit Schweratommethode;  $R = 0.047$  für 191 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3.92 \sigma(F_0)$ ); Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51671, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6]  $[\text{Re}_4\text{S}_{22}]^{4-}$  besetzt im Kristall die Punktlage  $\bar{4}\bar{3}m(T_d)$ . S3 liegt fehlgeordnet 69.1 pm oberhalb und unterhalb der Re-S2-S2c-Rec-Ebene.
- [7] A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem.* 92 (1980) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 875; A. Müller, R. Jostes, W. Elzner, Chong-Shi Nie, E. Diemann, H. Bögge, M. Zimmermann, M. Dartmann, U. Reinsch-Vogell, Shun Che, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2872.
- [8] A. Müller, E. Diemann, E. Krickemeyer, unveröffentlicht.
- [9] Anmerkung bei der Korrektur (14. Februar 1986): Die chloridfreie Verbindung  $[\text{NH}_4]_4[\text{Re}_4\text{S}_{22}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  konnten wir jetzt durch die Umsetzung von Ammoniumperhenat bei ca. 60°C mit einer wässrigen Ammoniumpolysulfid-Lösung erhalten. Hier dient  $\text{S}_6^{2-}$  als Reduktionsmittel. Das Anion hat in beiden Komplexen die gleiche Struktur.

axialen Bi-S-Bindungen mit 268.3 pm (Mittelwert) kürzer als die äquatorialen (281.7 pm). Die Torsionswinkel (Abb. 1) zeigen, daß die  $\text{S}_6^{2-}$ -Kette in der all-trans- und die BiS<sub>7</sub>-Achtringe grob angenähert in einer „boat-chair“-Konformation<sup>[6]</sup> vorliegen (wobei die Bi-Atome stark verzerrt wirken). Die danach zu erwartenden vier Spiegelebenen verlaufen hier jeweils annähernd durch die Atome S2 und S6, S9 und S13, S22 und S26 sowie S29 und S33.

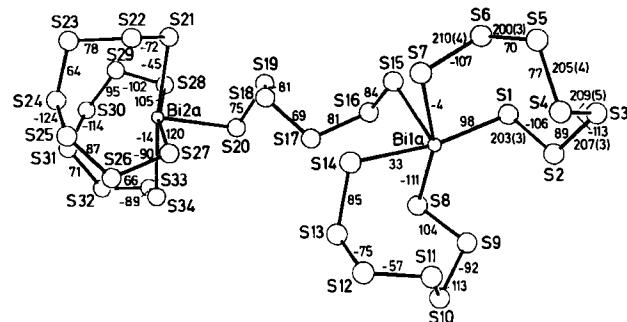


Abb. 1. Struktur des  $[\text{Bi}_2\text{S}_{34}]^{4-}$ -Ions [5] in Kristallen von 1 mit Torsionswinkel [ $^\circ$ ] sowie Bindungslängen [pm] für einen  $\text{S}_6^{2-}$ -Liganden; weitere Bindungslängen [pm] (Mittelwerte): Bi-S<sub>aq</sub> 281.7; Bi-S<sub>ax</sub> 268.3; ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ]: S-Bi-S 72.3(7)-103.8(7) und 161.3(7)-171.7(10); S-S-S (S1-S7-Ring) 102.8(16)-110.3(14); S-S-S ( $\text{S}_6$ -Kette) 105.7(14)-113.0(18).

Bisher war weder ein Komplex mit einem verknüpften  $\text{S}_6^{2-}$ -Liganden noch einer mit einem zweizähnigen  $\text{S}_7^{2-}$ -Liganden bekannt. Die letztgenannte Tatsache ist bemerkenswert, denn diese Koordinationsart ist die häufigste für Polysulfid-Liganden; es gibt bisher nur einen Strukturtyp mit einem dreizähnigen  $\text{S}_7^{2-}$ -Liganden<sup>[7]</sup>. Nach der Isolierung von 1 sind jetzt Beispiele für die monocyclischen  $\text{MS}_n$ -Systeme ( $n = 3-7, 9$ ) bekannt<sup>[1,2]</sup>.

Eingegangen am 31. Oktober 1985 [Z 1515]

## **$[\text{Bi}_2^{III}\text{S}_{34}]^{4-}$ , der bisher schwefelreichste Komplex**

Von Achim Müller\*, Marion Zimmermann und Hartmut Bögge

Die Chemie der Polysulfido-Komplexe sorgt – vor allen Dingen für den Strukturchemiker – immer wieder für Überraschungen<sup>[1,2]</sup>. Wir konnten jetzt die schwefelreiche Verbindung

$[\text{AsPh}_4]_4[\text{Bi}_2\text{S}_{34}]$

synthesieren, deren Komplexanion eine bemerkenswerte Struktur aufweist (Abb. 1). Kleine, braunrote Kristalle von 1 werden bei der Umsetzung einer  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Polysulfidlösung mit  $\text{BiCl}_3$  in Gegenwart von  $\text{Ph}_4\text{AsCl}$  in guter Ausbeute erhalten<sup>[3]</sup>. Das Salz 1 wurde durch Elementaranalyse, IR- und Raman-Spektroskopie<sup>[4]</sup> sowie Kristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> charakterisiert.

Das Anion  $[\text{Bi}_2\text{S}_{34}]^{4-}$  enthält zwei über eine  $\text{S}_6^{2-}$ -Kette verknüpfte Bi-Atome, an die noch je zwei  $\text{S}_7^{2-}$ -Liganden zweizähnig koordiniert sind (Abb. 1). Das Koordinationspolyeder der beiden Bi-Atome ist jeweils eine stark verzerrte quadratische Pyramide (Einfluß des einsamen Elektronenpaars!), deren Spitze vom koordinierenden Atom der  $\text{S}_6^{2-}$ -Kette gebildet wird. Erwartungsgemäß sind die

[1] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 742.

[2] A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 30, im Druck.

[3] Arbeitsvorschrift: In 100 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  (p.a.) werden 10 min  $\text{NH}_3$  und nach Zugabe von 1 g  $\text{Ph}_4\text{AsCl}$  sowie 1 g  $\text{S}_8$  unter Röhren 45 s  $\text{H}_2\text{S}$  (Strömungsgeschwindigkeit: 10 L/h) eingebracht. Nach weiteren 30 s Röhren wird eine Lösung von 1 g  $\text{BiCl}_3$  in 30 mL Dimethylformamid zugegeben; nach ca. 1 min wird der dunkle Niederschlag abfiltriert. Aus dem dunkelrotbraunen Filtrat scheiden sich im geschlossenen Gefäß bei 20-25°C innerhalb von 1-2 d dunkelbraune (Strichfarbe: braunrot) Kristalle von 1 ab; sie werden abfiltriert und mehrmals mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Isopropylalkohol, Toluol und Diethylether gewaschen. (Das  $\text{PPh}_4^+$ -Salz kann analog dargestellt werden.) Ausbeute: 0.56 g (ca. 60%).

[4] IR (Festkörper, CsI-Preßling; schwache Banden des  $\text{PPh}_4^+$ -Salzes, da die Banden des  $\text{AsPh}_4^+$ -Ions den für das Anion von 1 relevanten Schwingungsbereich teilweise überdecken): 500, 465, 456, 448  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{S-S})$ ); Raman (Festkörper;  $\lambda_c = 647.1 \text{ nm}$ ; Banden unterhalb 500  $\text{cm}^{-1}$  mit mittlerer bis starker Intensität): 499, 450 ( $\nu(\text{S-S})$ ), 277, 264, 234, 186  $\text{cm}^{-1}$ .

[5] 1 kristallisiert triklin;  $P\bar{1}$ ,  $a = 1423.1(7)$ ,  $b = 1816.3(8)$ ,  $c = 2393.5(11) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 72.45(3)$ ,  $\beta = 80.71(4)$ ,  $\gamma = 86.15(4)^\circ$ ,  $V = 5820.2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{ber.} = 1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Empirische Absorptionskorrektur. Lösung der Struktur mit Schweratommethode;  $R_w = (\sum w(|F_{0l} - |F_{cl}|)^2 / \sum w|F_{0l}|^2)^{1/2} = 0.108$  ( $w = \sigma^{-2}(F_0)$ ),  $R = 0.149$  für 4300 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3.92 \sigma(F_0)$ ); Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung. Das Anion von 1 ist auf zwei Punktlagen im Verhältnis 0.9:0.1 statistisch verteilt (Struktur der Hauptkomponente in Abb. 1). Diese Fehlordnung konnte gut für die Bi-Atome, jedoch nicht für die S-Atome aufgelöst werden (begrenzter Datensatz infolge geringer Kristallgröße). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51670, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] R. Bucourt, *Top. Stereochem.* 8 (1974) 159.

[7] J. Gotzig, A. L. Rheingold, W. Werner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 814.

\* Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. M. Zimmermann, Dr. H. Bögge  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1