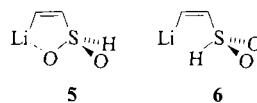


- [17] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320276, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [18] S. Harder, J. Beersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, W. Bauer, R. Pi, P. von R. Schleyer, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Organometallics* 8 (1989) 1688.
- [19] Aus Modellrechnungen zur intramolekularen Solvatisierung in monomeren 2-Furanylithium schloß Harder, daß die O-C-Verbrückung durch Li stark überschätzt und durch Solvensmoleküle (drei OH<sub>2</sub> an Li) aufgehoben wird; ich bedanke mich bei Herrn Dr. S. Harder für die Übersendung der Dissertation, Universität Utrecht 1990. Dieses Ergebnis ist mit den Kristallstrukturen von [1a · O*i*Pr<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [2-Lithiobenzofuran · TMEDA]<sub>2</sub> [18] somit nicht direkt vergleichbar, da im berechneten Monomer Li in der Ebene des Furanringes liegt, während in den kristallinen Dimeren die Li-Atome oberhalb bzw. unterhalb der Benzofuranringebenen liegen (S. Harder, persönliche Mitteilung, 7. September 91).
- [20] Die Mittelwerte der O1-C1 (O1-C8) entsprechenden Bindungslängen in 27 Benzofuranen betragen 138.5 (137.1) pm (Cambridge Structural Database).
- [21] M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* 103 (1991) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 321.
- [22] T. Clark, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 579; P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6467.
- [23] C. Riche, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 756.
- [24] Mittelwerte C-Br aus 1121 Bromarenen: 189.7 pm (Cambridge Structural Database).
- [25] Herstellung von 3 · PMDETA: 150 mg (0.63 mmol) 3-(Fluorphenyl)phenylsulfon wurden in 0.5 mL Tetrahydrofuran gelöst, bei -75 °C mit 0.4 mL (0.64 mmol) einer 1.6 M *n*BuLi-Lösung in Hexan deprotoniert und sofort mit 0.2 mL PMDETA versetzt. Nach 30 min wurde auf 20 °C erwärmt und 1 mL Hexan hinzugegeben. Nach 6 h bei 0 °C erhielt man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]THF, 258 K) δ = 7.92 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 7.50 (m, 3H), 7.34 (dd, *J*(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 7 Hz, *J*(<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F) = 2.6 Hz), 6.98 (dt, *J*(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 7 Hz, *J*(<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F) = 7 Hz), 6.72 (d, *J* = 7 Hz, 1H), 2.53 (s, 4H; CH<sub>2</sub>-PMDETA), 2.52 (s, 4H; CH<sub>2</sub>-PMDETA), 2.44 (s, 3H; CH<sub>3</sub>-PMDETA), 2.23 (s, 12H, CH<sub>3</sub>-PMDETA); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]THF, 253 K) δ = 176.2 (d, <sup>2</sup>*J*(C,F) = 133.3 Hz; C2), 172.2 (d, <sup>1</sup>*J*(C,F) = 217.5 Hz; C3), 153.9 (d, <sup>2</sup>*J*(C,F) = 39.0 Hz; C1), 145.0 (C7), 132.6 (C10), 129.4 (C9-C11), 128.0 (C8-C12), 126.2 (d, <sup>2</sup>*J*(C,F) = 5.0 Hz; C5), 122.4 (d, <sup>4</sup>*J*(C,F) = 3.8 Hz; C6), 114.2 (d, <sup>2</sup>*J*(C,F) = 42.7 Hz; C4), 57.7, 55.1, 46.1, 44.4 (PMDETA). Zum Vergleich: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 3-(Fluorphenyl)phenylsulfon: ([D<sub>6</sub>]THF, 253 K): δ = 163.2 (d, <sup>1</sup>*J*(C,F) = 250.3 Hz; C3), 145.2 (d, <sup>2</sup>*J*(C,F) = 6.3 Hz; C1), 142.3 (C7), 134.4 (C10), 132.5 (d, <sup>2</sup>*J*(C,F) = 7.8 Hz; C5), 130.3 (C9-C11), 128.6 (C8-C12), 124.6 (d, <sup>4</sup>*J*(C,F) = 3.4 Hz; C6), 121.2 (d, <sup>2</sup>*J*(C,F) = 21.4 Hz; C4), 115.5 (d, <sup>2</sup>*J*(C,F) = 23.9 Hz; C2). Auf den Unterschied der <sup>2</sup>*J*(C2,F)-Kopplung im „Anion“ 3 · PMDETA (133.3 Hz) und in der Neutralverbindung 3-(Fluorphenyl)phenylsulfon (23.9 Hz) sei besonders hingewiesen. Harder hatte in seiner Dissertation [19] an einigen anderen fluorierten Verbindungspaaren dieses Phänomen 1990 erstmals beschrieben und mit einer „Throughspace“-Wechselwirkung von Fluor zum freien Elektronenpaar der C-Li-Bindung erklärt. Verwandte Kopplungen wurden von F. B. Mallory, C. W. Mallory und W. M. Ricker (*J. Org. Chem.* 50 (1985) 457) auf analoge Weise erklärt. Auch die <sup>3</sup>*J*(C1,F)-Kopplung ist im „Anion“ deutlich größer (39.0 Hz) als in der Neutralverbindung (6.3 Hz); nicht ganz so groß ist der Unterschied bei den <sup>2</sup>*J*(C4,F)-Kopplungen: „Anion“: 42.7 Hz; Neutralverbindung: 21.4 Hz. Die C2-Li-Kopplung ließ sich im Temperaturbereich 198–253 K nicht auflösen, was auch Harder bei 2-Fluorphenyllithium bei tiefen Temperaturen gefunden hatte [19].
- [26] Kristallographische Daten für 3 · PMDETA: C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>FLiN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S, *M* = 415.5, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 889.4(3), *b* = 1997.2(2), *c* = 1304.6(4) pm, β = 101.34(1)°, *Z* = 4, *ρ*<sub>ber.</sub> = 1.215 g cm<sup>-3</sup>, μ(CuKα-Strahlung) = 14.62 cm<sup>-1</sup>. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (CuKα-Strahlung, λ = 1.54184 Å, Graphitmonochromator, *T* = 190 K); 3137 gemessene Reflexe, davon 2807 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 0.0667), 2579 mit *F* > 4σ(*F*) wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung im Siemens-SHELXTL-PLUS(VMS)-Programmsystem, *R* = 0.0636, *wR* = 0.0693 (*w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F*)), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome „reitend“ mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren [15, 16]. Die Meßdaten wurden empirisch mit dem Programm DIFABS [27] korrigiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320305, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [27] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.
- [28] a) W. Hollstein, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1287. Dort findet man ausführliche Literatur zum stark dirigierenden Effekt von RSO<sub>2</sub>-Gruppen und zum „complex induced proximity effect“; b) der Energieunterschied

zwischen der Konformation 5, die das globale Minimum ist, und der von 6 (Δ*E* = 38.7 kcal mol<sup>-1</sup>; 3-21G\*) liefert einen Hinweis auf die „Stabilisierung“ von Li durch die benachbarte Phenylsulfonylgruppe in [1a · O*i*Pr<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.



- [29] A. Schmuck, P. Pyykkö, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 102 (1990) 211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 213.

- [30] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 153, zit. Lit.

## Synthetische Siderophore vom Tetrazolylenol-Typ: Eisen(III)-Komplexe und dreidimensionale Eisen(II)-Koordinationspolymere\*\*

Von Rolf W. Saalfrank\*, Claus-Jürgen Lurz, Klaus Schobert, Oliver Struck, Eckhard Bill und Alfred X. Trautwein\*

Professor Hiroshi Taniguchi zum 60. Geburtstag gewidmet

Natürliche und synthetische Siderophore (Eisenträger) enthalten vorwiegend zweizählige Brenzcatechinato- oder Hydroxamato-Liganden und sind wegen ihrer hohen Affinität gegenüber dreiwertigen Metall-Ionen, besonders gegenüber Eisen(III)-Ionen, von großem Interesse<sup>[1–8]</sup>. Auch die von uns zunächst unter völlig anderer Zielsetzung dargestellten (*E*)-2-(1-Alkyl/Aryl-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-5-yliden)-2-cyanessigsäuremethylester 1a–c<sup>[9]</sup> schienen uns als Siderophore geeignet. Bei der Umsetzung von 1a–c in Ether mit wäßrigen Eisen(III)-chlorid-Lösungen tritt schlagartig eine tiefblaue Färbung der Etherphasen auf, aus der sich nach Zusatz von *n*-Hexan 2a–c in Form tiefblauer Mikrokristalle abscheiden. Fängt man die dabei entstandene Salzsäure durch Zusatz von Triethylamin ab, so lassen sich Ausbeuten zwischen 84 und 89% erzielen<sup>[10]</sup>.

Analog erhält man aus den 1-(1-Alkyl/Aryl-1*H*-tetrazol-5-yl)-2-alkanonen 1d–f<sup>[12]</sup> die korrespondierenden Eisen(III)-Komplexe 2d–f (Ausbeuten: 60 bis 90%)<sup>[10]</sup>. Aufgrund der elementaranalytischen und massenspektrometrischen Daten handelt es sich bei 2a–f um einkernige Eisen(III)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung FeL<sub>3</sub> (HL = 1a–f). Bei der Umsetzung von 1a mit Aluminiumtrichlorid entsteht der korrespondierende Aluminium-Komplex 3a<sup>[10]</sup>.

Die Mößbauer-Spektren von Pulverproben der Komplexe 2a, b zeigen bei 298 K relativ schlecht aufgelöste Quadrupoldubletts mit Quadrupolaufspaltungen Δ*E*<sub>Q</sub> ≈ 0.5 mms<sup>-1</sup> und Isomerieverschiebungen δ ≈ 0.45 mms<sup>-1</sup> (nicht gezeigt). Die Werte der Isomerieverschiebungen deuten auf High-Spin-Eisen(III) (*S* = 5/2) in quasioctaedrischer Umgebung hin<sup>[13]</sup>.

[\*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. C.-J. Lurz.

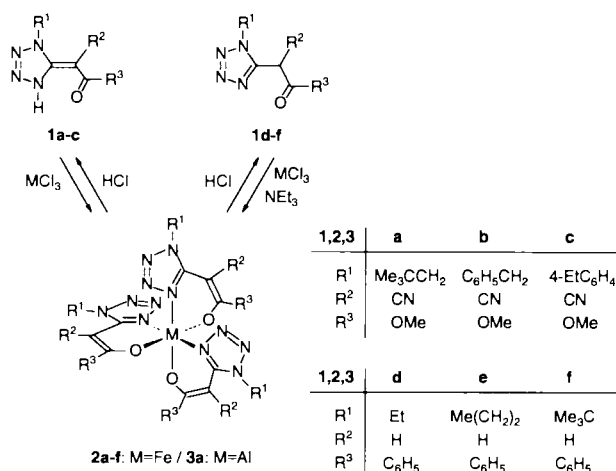
Dipl.-Chem. K. Schobert, O. Struck  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

Prof. Dr. A. X. Trautwein [\*], Dr. E. Bill  
Institut für Physik der Medizinischen Universität  
Ratzeburger Allee 160, W-2400 Lübeck 1

[\*] EPR-Spektren, Mößbauer-Spektren

[\*\*] Siderophore, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert und wäre ohne die stimulierenden Diskussionen während eines Forschungsaufenthalts von R. W. S. bei J.-M. Lehn, Straßburg, wohl kaum entstanden. Für die Aufnahme von NMR-Spektren danken wir Dr. M. Moll, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg; für FAB-MS-Spektren Dr. A. van Dorsselaar, Institut de Chimie de l'Université Strasbourg.

Die Temperaturabhängigkeit der Mößbauer-Spektren ist ähnlich der anderer Siderophor-Komplexe, z. B. von Ferri-chrom A<sup>[14]</sup>.



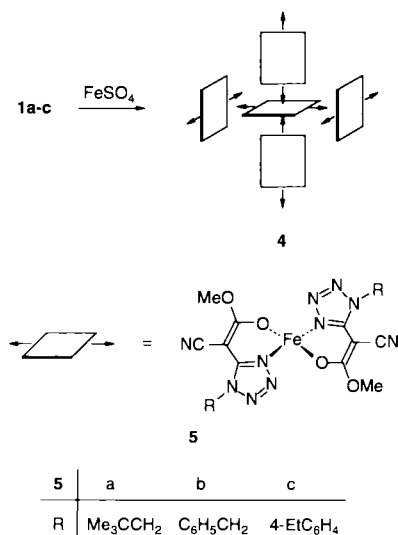
X-Band-EPR-Spektren der Komplexe **2a, b** bestätigen den High-Spin-Zustand ( $S = 5/2$ ) des Eisen(III)-Zentrums. Pulverproben liefern starke Resonanzsignale schon im niederen Feld ab etwa  $g = 10$ , die aber wegen ihrer extremen Verbreiterungen durch intermolekulare Spin-Spin-Wechselwirkungen nicht weiter ausgewertet wurden. Gelöst in Dichlormethan zeigen jedoch **2a, b** bei 10 K dasselbe Spektrum mit einer starken isotropen Linie bei  $g = 4.3$  und einer schwächeren anisotropen Linie bei  $g = 9.6$ , typisch für magnetisch isolierte Fe<sup>III</sup>-Zentren ( $S = 5/2$ ) mit maximaler Rhombizität,  $E/D = 1/3$  ( $E$  und  $D$  sind Nullfeldwechselwirkungsparameter im Spin-Hamilton-Formalismus zur Beschreibung der elektronischen Feinstruktur des Eisen(III)-Zentrums<sup>[15]</sup>). Die Rhombizität zeigt, daß von den theoretisch möglichen zwei ( $\Delta$ )/( $\Lambda$ )-Konfigurationsisomeren FeL<sub>3</sub> offensichtlich jeweils nur die statistisch wahrscheinlichsten ( $\Delta$ )/( $\Lambda$ )-*mer*-Isomere **2** entstehen. Dieser Befund wird durch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Aluminium-Komplexes **3a** gestützt, das für die drei nicht äquivalenten Liganden den zu erwartenden Signalsatz aufweist<sup>[10]</sup>. Während **1a–c** gegenüber Eisen(III)-Ionen als zweizählige Liganden fungieren und die *mer*-Komplexe **2a–c** bilden, sollten **1a–c** gegenüber Eisen(II)-Ionen als dreizählige Liganden fungieren und durch *spontane Selbstorganisation*<sup>[16]</sup> zu dreidimensionalen Koordinationspolymeren<sup>[17]</sup> reagieren.

Um diese Annahme zu überprüfen, haben wir etherische Lösungen von **1a–c** in Diethylether mit wäßrigen Eisen(II)-sulfat-Lösungen umgesetzt. Dabei erhält man fahlgrüne Niederschläge, die in nicht koordinierenden Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind und selbst bei 570 K noch keinerlei Veränderungen zeigen. Nach den Mikroanalysen handelt es sich bei den erhaltenen Produkten um Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung [FeL<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, wobei die FAB-MS-Daten (FAB = Fast Atom Bombardment) von **4a** auf ein Polymer hinweisen<sup>[10]</sup>.

Die Entstehung von Koordinationspolymeren des Typs **4** läßt sich verstehen, wenn man **1a–c** oder deren Enolate als dreizählige Chelatliganden betrachtet und man von der intermediären Bildung des koordinativ ungesättigten Eisen(II)-Bausteins **5** ausgeht. Die Verknüpfung der aufgrund der beiden CN-Gruppen zweizähligen Monomere **5** untereinander sättigt das Eisen(II)-Zentrum von **5** koordinativ ab, wobei sich die entsprechenden dreidimensionalen Koordinationspolymere **4** bilden. In Einklang mit einer polymeren Struktur von **4** steht ferner, daß Polymere des Typs **4** in koordinieren-

den Lösungsmitteln wie Pyridin, Acetonitril etc. gut löslich sind und depolymerisieren.

Im Gegensatz zu **1a–c** sind wegen des Fehlens von zusätzlichen CN-Gruppen bei **1d–f** die Voraussetzungen für eine „interne“ Kupplung nicht gegeben, so daß in diesen Fällen mit Eisen(II)-Ionen die Bildung von Koordinationspolymeren ausbleibt<sup>[18]</sup>.



Die DMSO-Lösungen der Verbindungen **4a, b** gehören im Gegensatz zu ihren Pulverproben zu den wenigen Systemen mit ganzzahligem Spin  $S = 2$ , die ein EPR-Spektrum liefern (Abb. 1). Die breiten Resonanzsignale können als quasi

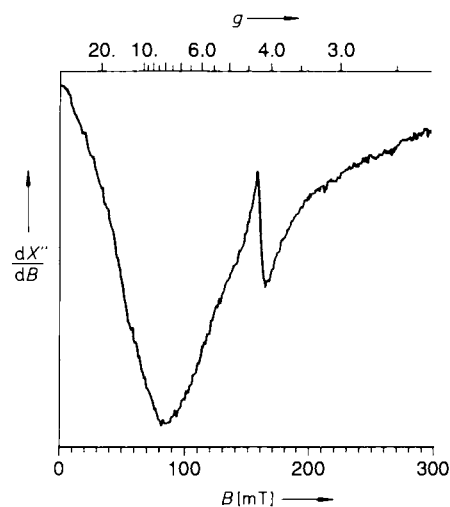


Abb. 1. EPR-Spektrum einer DMSO-Lösung der Verbindung **4a**. Temperatur: 10 K, Frequenz: 9.434 GHz, Leistung: 20 mW. (Das schwache Resonanzsignal bei  $g = 4.3$  rührt von geringer Verunreinigung der Lösung durch Eisen(III) her.)

„ $\Delta m = 4$ “-Übergänge zwischen den Zuständen  $S_z = +2$  und  $S_z = -2$  des  $S = 2$ -Quintetts erklärt werden<sup>[15]</sup>. Sie sind nur unter der Bedingung zu messen, daß die Nullfeldaufspaltung des Quintetts sehr klein ( $< 0.3$  cm) ist. Möglicherweise bewirkt die CN-Bindung der „axialen“ Liganden im Festkörper im Gegensatz zur schwachen Koordination in Lösung eine zu starke Nullfeldwechselwirkung, um noch EPR-Übergänge zu ermöglichen.

Die Mößbauer-Spektren von Pulverproben der Komplexe **4a, b** zeigen im Temperaturbereich 4.2 bis 300 K nahezu tem-

peraturunabhängige Quadrupoldoublets mit Aufspaltungen  $\Delta E_Q = 3.16 \text{ mms}^{-1}$  (**4a**),  $3.0 \text{ mms}^{-1}$  (**4b**) und bei 4.2 K die für High-Spin-Eisen(II) typische Isomerieverschiebung  $\delta = 1.22 \text{ mms}^{-1}$  (**4a, b**) (Abb. 2 links). Der hohe  $\delta$ -Wert belegt die Sechsfachkoordination des Eisens durch Stickstoff- und Sauerstoffliganden im Koordinationspolymer. Eine quasi-tetraedrische Ligandenanordnung würde  $\delta$ -Werte unter  $1 \text{ mms}^{-1}$  ergeben<sup>[13]</sup>. Unterhalb 4.2 K verhalten sich die beiden Komplexe **4a** und **4b** unterschiedlich. **4a** zeigt bei 1.6 K ohne äußeres Magnetfeld *spontane magnetische Ordnung*, erkennbar an der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung im Mößbauer-Spektrum (Abb. 2 rechts), was ein weiterer Nachweis für die Polymerstruktur von **4a** ist. Ein äußeres Feld

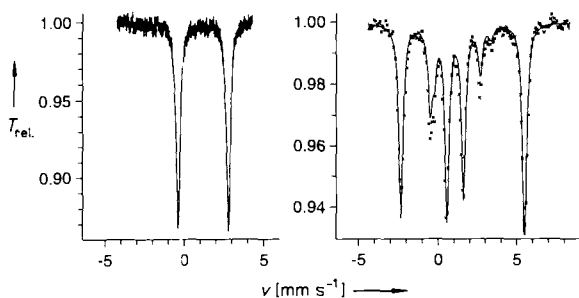


Abb. 2. Links: Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe der Verbindung **4a**, aufgenommen bei 77 K. Die durchgezogene Linie ist eine Kurvenanpassung mit Lorentz-Linien. Rechts: Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe der Verbindung **4a**, aufgenommen bei 1.6 K. Die durchgezogene Linie ist eine Simulation mit den Parametern:  $\delta = 1.22 \text{ mms}^{-1}$ ;  $\Delta E_Q = 3.10 \text{ mms}^{-1}$ ;  $B^{\text{int}} = 17.7 \text{ T}$ ;  $\Gamma = 0.30 \text{ mms}^{-1}$ ; Polarwinkel von  $B^{\text{int}}$  bezogen auf das molekulare Hauptachsensystem des elektrischen Feldgradienten:  $\theta = 30^\circ$ ,  $\varphi = 90^\circ$  (rechts).  $T_{\text{rel.}}$  = relative Transmission,  $v$  = Relativgeschwindigkeit.

von 0.18 T blieb ohne meßbaren Einfluß auf das 1.6 K-Spektrum von **4a**, was darauf hinweist, daß die magnetische Ordnung antiferromagnetischer Natur ist. Im Gegensatz zu **4a** sind im Spektrum **4b** bei 1.6 K keine Anzeichen einer magnetischen Hyperfeinwechselwirkung zu entdecken. Die antiferromagnetische Wechselwirkung in **4b** sollte somit schwächer sein und sich demnach erst unterhalb 1.6 K im Mößbauer-Spektrum beobachten lassen.

Eingegangen am 11. Juni 1991 [Z 4693]

CAS-Registry-Nummern:

**2a**, 136537-84-3; **2b**, 136537-85-4; **2c**, 136568-97-3; **2d**, 136537-86-5; **2e**, 136537-87-6; **2f**, 136537-88-7; **3a**, 136537-89-8; **4a**, 136537-91-2; **4b**, 136537-93-4; **5c**, 136568-98-4.

- [1] F. Vögtle: *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart 1989, S. 103 ff.; B. F. Matzkanke, G. Müller-Matzkanke, K. N. Raymond in T. M. Loehr (Hrsg.): *Physical Bioinorganic Chemistry Series, Vol. 5, Iron Carriers and Iron Proteins*, VCH, Weinheim 1989, S. 1.
- [2] F. Ebmeyer, F. Vögtle in H. G. Dugas (Hrsg.): *Bioinorganic Chemistry Frontiers, Vol. 1*, Springer, Berlin 1990, S. 143 ff.; W. Kiggen, F. Vögtle, S. Franken, H. Puff, *Tetrahedron* 42 (1986) 1859.
- [3] R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1875.
- [4] Y. Sun, A. E. Martell, *Tetrahedron* 46 (1990) 2725; M. J. Miller, J. A. McKee, A. A. Minnick, E. K. Dolence, *Biol. Met.* 4 (1991) 62.
- [5] T. M. Garrett, T. J. McMurphy, M. Wais Hosseini, Z. E. Reyes, F. E. Hahn, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2965.
- [6] J. L. Pierre, P. Baret, G. Gellon, *Angew. Chem.* 103 (1991) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 85; A.-M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *ibid.* 103 (1991) 370 bzw. 30 (1991) 375.
- [7] M. T. Ahmet, C. S. Frampton, J. Silver, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 1159.
- [8] K. Schreiber, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1990) 1577.
- [9] R. W. Saalfrank, C.-J. Lurz, J. Hassa, D. Danion, L. Toupet, *Chem. Ber.* 124 (1991) 595.
- [10] Alle Verbindungen ergaben zufriedenstellende analytische und spektroskopische Daten. Zum Beispiel **2b**: Tiefblaue Kristalle,  $F_p = 155^\circ\text{C}$ . – IR

(KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2215 (\text{CN})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.82$  (s, 9H,  $3\text{OCH}_3$ ), 5.81 (s, 6H,  $3\text{CH}_2$ ), 7.44 (s, 15H, Phenyl-H) (einfacher Signalsatz, breit);  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.7 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 29.38$  (= C), 29.89 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.39 ( $\text{CH}_2$ ), 128.29, 128.56, 129.29, 131.41, 133.18 (Phenyl-C oder CN), 133.55 (C = N), 137.72 (= C-O) (einfacher Signalsatz, breit). EI-MS (70 eV):  $m/z$  824 ( $M^+$ ). UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 604$  (1230), 264 (38904), 208 (50119). **3a**: Farblose Kristalle,  $F_p = 154^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2210 (\text{CN})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.00$  (s, 9H,  $3\text{CH}_3$ ), 1.02 (s, 18H,  $6\text{CH}_2$ , [11]), 3.72, 3.80, 3.93 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.33, 4.55 (je 3d, 3H; CH-N diastereotop);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.05$  ( $\text{CH}_3$ ), 27.09 ( $2\text{CH}_2$ , [11]), 33.56 (3C, [11]), 51.18, 51.61, 51.65 (= C), 53.81, 54.17, 54.29 ( $\text{OCH}_3$ ), 57.61, 57.63, 57.68 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 116.34 (CN), 116.42 ( $2\text{CN}$ , [11]), 151.17, 151.29, 151.45 (C = N), 173.27, 173.36, 173.84 (= C-O). EI-MS (70 eV):  $m/z$  735 ( $M^+$ ). **4a**: Hellgrünes Pulver,  $F_p > 300^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2190 (\text{CN})$ . – EI-MS (70 eV):  $m/z$  528 ( $M^+$ ); FAB-MS:  $m/z$  529 [ $(\text{FeL}_2)_2 + \text{H}$ ] $^+$ , 1056 [ $(\text{FeL}_2)_2 + \text{H}$ ] $^+$ , 1584 [ $(\text{FeL}_2)_3 + \text{H}$ ] $^+$ .

- [11] Zufällig zusammenfallende Signale.
- [12] R. T. Chakrasali, H. Ila, H. Junjappa, *Synthesis* 1988, 453.
- [13] W. M. Reiff in I. J. Gruverman, C. W. Seidel (Hrsg.): *Mössbauer Effect Methodology, Vol. 8*, Plenum, New York, London 1973, S. 89 ff.
- [14] H. H. Wickman, M. P. Klein, D. A. Shirley, *Phys. Rev.* 152 (1966) 52.
- [15] W. R. Hagen, *Biochim. Biophys. Acta* 708 (1982) 82.
- [16] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1095; R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *ibid.* 102 (1990) 292 bzw. 29 (1990) 311; J.-M. Lehn in H.-J. Schneider, H. Dürr (Hrsg.): *Frontiers in Supramolecular Chemistry and Photochemistry*, VCH, Weinheim 1991, S. 17 ff.
- [17] M. Hvastjová, J. Kohout, H. Köhler, G. Ondrejovic, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 566 (1988) 111.
- [18] Über die von uns mit 5-Cyansemicorrenin [19] und  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Ionen erzielten Ergebnisse werden wir an anderer Stelle berichten.
- [19] H. Fritsch, U. Leutenegger, K. Siegmann, A. Pfaltz, W. Keller, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 1541.

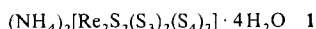
## **$(\text{NH}_4)_2[\text{Re}_2\text{S}_{16}]$ , ein lösliches Metallsulfid mit interessanten elektronischen Eigenschaften und ungewöhnlicher Reaktivität \*\***

Von Achim Müller\*, Erich Krickemeyer, Volker Wittneben, Hartmut Bögge und Michael Lemke

Professor Hans Georg von Schnering  
zum 60. Geburtstag gewidmet

„Molekulare“ Metallsulfide<sup>[1]</sup> sind aus zwei Gründen von aktuellem Interesse: Sie sind die aktiven Zentren in einigen zum Teil ubiquitären Proteinen, die für grundlegende biologische Prozesse von Bedeutung sind<sup>[2]</sup>, und werden auch als Ausgangsmaterialien für wichtige Katalysatoren verwendet<sup>[3]</sup>; präparativ zugänglich geworden sind sie jedoch erst in den letzten 20 Jahren<sup>[4]</sup>. In der vorliegenden Arbeit wird ein ungewöhnliches Sulfid vorgestellt, bei dem die Metall-Metall-Bindung einen hohen Doppelbindungscharakter hat und dessen elektronische Struktur sich mit seinem ungewöhnlichen Reaktionsverhalten und dem anderer Metallsulfide korrelieren läßt. Ein molekulares Metallsulfid mit einer Metall-Metall-Doppelbindung ist bisher nicht beschrieben worden.

Durch Umsetzung von Ammoniumperhenat mit einer wäßrigen Ammoniumpolysulfid-Lösung (mit einem hohen Schwefelanteil) bei Raumtemperatur konnten wir schwarze Kristalle des dimorph anfallenden Salzes **1** erhalten. **1** wurde durch Elementaranalyse, Thermogravimetrie ( $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt), UV/VIS/Nah-IR- und IR-Spektroskopie,  $\text{X}_\mu$ -MO-Rechnungen sowie Pulverdiffraktometrie<sup>[5]</sup> charakterisiert.



[\*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dipl.-Chem. V. Wittneben, Dr. H. Bögge, Dipl.-Chem. M. Lemke  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, W-4800 Bielefeld 1

[\*\*] Wir danken der Degussa AG für Spenden von Rhenium-Verbindungen.