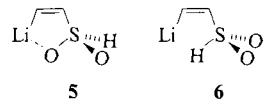


- [17] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320276, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert 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-Furanyllithium schloß Harder, daß die O-C-Verbrückung durch Li stark überschätzt und durch Solvensmoleküle (drei OH₂ 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 · OiPr₂]₂ und [2-Lithiobenzofuran · TMEDA]₂, [18] somit nicht direkt vergleichbar, da im berechneten Monomer Li in der Ebene des Furandringes 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 2-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-(Fluorophenyl)phenylsulfon wurden in 0.5 mL Tetrahydrofuran gelöst, bei -75°C mit 0.4 mL (0.64 mmol) einer 1.6 M nBuLi-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. ¹H-NMR ([D₆]THF, 258 K) δ = 7.92 (d, J = 7 Hz, 2H), 7.50 (m, 3H), 7.34 (dd, J(1^H, 1^F) = 7 Hz, J(1^H, 1^F) = 2.6 Hz), 6.98 (dt, J(1^H, 1^H) = 7 Hz, J(1^H, 1^F) = 7 Hz), 6.72 (d, J = 7 Hz, 1H), 2.53 (s, 4H; CH₂-PMDETA), 2.52 (s, 4H; CH₂-PMDETA), 2.44 (s, 3H; CH₃-PMDETA), 2.23 (s, 12H, CH₃-PMDETA); ¹³C-NMR ([D₆]THF, 253 K) δ = 176.2 (d, J(C,F) = 133.3 Hz; C2), 172.2 (d, J(C,F) = 217.5 Hz; C3), 153.9 (d, J(C,F) = 39.0 Hz; C1), 145.0 (C7), 132.6 (C10), 129.4 (C9-C11), 128.0 (C8-C12), 126.2 (d, J(C,F) = 5.0 Hz; C5), 122.4 (d, J(C,F) = 3.8 Hz; C6), 114.2 (d, J(C,F) = 42.7 Hz; C4), 57.7, 55.1, 46.1, 44.4 (PMDETA). Zum Vergleich: ¹³C-NMR-Spektrum von 3-(Fluorophenyl)phenylsulfon: ([D₆]THF, 253 K): δ = 163.2 (d, J(C,F) = 250.3 Hz; C3), 145.2 (d, J(C,F) = 6.3 Hz; C1), 142.3 (C7), 134.4 (C10), 132.5 (d, J(C,F) = 7.8 Hz; C5), 130.3 (C9-C11), 128.6 (C8-C12), 124.6 (d, J(C,F) = 3.4 Hz; C6), 121.2 (d, J(C,F) = 21.4 Hz; C4), 115.5 (d, J(C,F) = 23.9 Hz, C2). Auf den Unterschied der J(C2,F)-Kopplung im „Anion“ 3 · PMDETA (133.3 Hz) und in der Neutralverbindung 3-(Fluorophenyl)phenylsulfon (23.9 Hz) sei besonders hingewiesen. Harder hatte in seiner Dissertation [19] an einigen anderen fluorierten Verbindungsparänen 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 ³J(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 ²J(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-Fluorophenyllithium bei tiefen Temperaturen gefunden hatte [19].
- [26] Kristallographische Daten für 3 · PMDETA: C₂₁H₃₁FLi₃N₃O₂S, *M* = 415.5, monoklin, Raumgruppe *P2₁/n*, *a* = 8.894(3) Å, *b* = 1997.2(2), *c* = 1304.6(4) pm, β = 101.34(1)^o, *Z* = 4, ρ_{er} = 1.215 g cm⁻³, μ(Cu_K-Strahlung) = 14.62 cm⁻¹. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Cu_K-Strahlung, λ = 1.54184 Å, Graphitmonochromator, *T* = 190 K), 3137 gemessene Reflexe, davon 2807 unabhängig (*R*_{int} = 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/σ²(*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 RS₂O-Gruppen und zum „complex induced proximity effect“; b) der Energieunterschied

zwischen der Konformation 5, die das globale Minimum ist, und der von 6 (ΔE = 38.7 kcal mol⁻¹; 3-21G*) liefert einen Hinweis auf die „Stabilisierung“ von Li durch die benachbarte Phenylsulfonylgruppe in [1a · OiPr₂]₂.



- [29] A. Schmuck, P. Pykkö, 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 zweizähnige Brenzcatechinato- oder Hydroxamato-Liganden und sind wegen ihrer hohen Affinität gegenüber dreiwertigen Metall-Ionen, besonders gegenüber Eisen(III)-Ionen, von großem Interesse^[1–8]. 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**^[9] 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 tiefflauer Mikrokristalle abscheiden. Fängt man die dabei entstandene Salzsäure durch Zusatz von Triethylamin ab, so lassen sich Ausbeuten zwischen 84 und 89% erzielen^[10].

Analog erhält man aus den 1-(1-Alkyl/Aryl-1*H*-tetrazol-5-yl)-2-alkanonen **1d–f**^[12] die korrespondierenden Eisen(III)-Komplexe **2d–f** (Ausbeuten: 60 bis 90%)^[10]. Aufgrund der elementaranalytischen und massenspektrometrischen Daten handelt es sich bei **2a–f** um einkernige Eisen(III)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung FeL₃ (HL = **1a–f**). Bei der Umsetzung von **1a** mit Aluminiumtrichlorid entsteht der korrespondierende Aluminium-Komplex **3a**^[10].

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

* 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

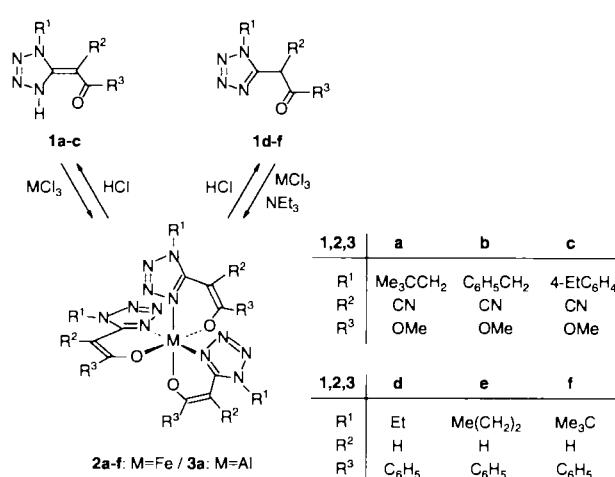
Prof. Dr. A. X. Trautwein [*], Dr. E. Bill

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 Dorsselaer, Institut de Chimie de l'Université Strasbourg.

Die Temperaturabhängigkeit der Mößbauer-Spektren ist ähnlich der anderer Siderophor-Komplexe, z. B. von Ferrichrom A^[14].



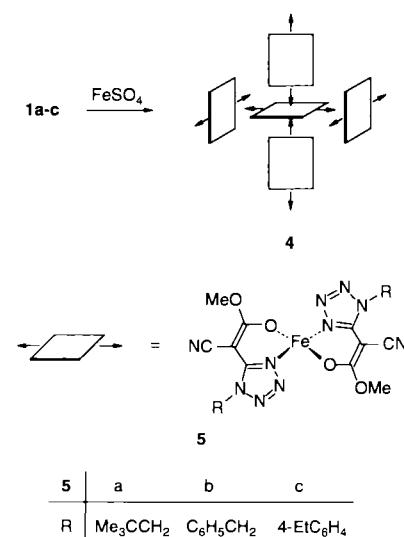
X-Band-EPR-Spektren der Komplexe **2a, b** bestätigen den High-Spin-Zustand ($S = 5/2$) des Eisen(III)-Zentrums. Pulverproben liefern starke Resonanzsignale schon im niederen Feld ab etwa $g = 10$, die aber wegen ihrer extremen Verbreiterungen durch intermolekulare Spin-Spin-Wechselwirkungen nicht weiter 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^{III}-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^[15]). Die Rhombizität zeigt, daß von den theoretisch möglichen zwei (Δ)/(Λ)-Konfigurationsisomeren FeL_3 , offensichtlich jeweils nur die statistisch wahrscheinlichsten (Δ)/(Λ)-*mer*-Isomere **2** entstehen. Dieser Befund wird durch das ¹³C-NMR-Spektrum des Aluminium-Komplexes **3a** gestützt, das für die drei nicht äquivalenten Liganden den zu erwartenden Signalsatz aufweist^[10]. Während **1a-c** gegenüber Eisen(III)-Ionen als zweizähnige Liganden fungieren und die *mer*-Komplexe **2a-c** bilden, sollten **1a-c** gegenüber Eisen(II)-Ionen als dreizähnige Liganden fungieren und durch *spontane Selbstorganisation*^[16] zu dreidimensionalen Koordinationspolymeren^[17] 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 $[\text{FeL}_2]_n$, wobei die FAB-MS-Daten (FAB = Fast Atom Bombardment) von **4a** auf ein Polymer hinweisen^[10].

Die Entstehung von Koordinationspolymeren des Typs **4** läßt sich verstehen, wenn man **1a-c** oder deren Enolate als dreizähnige Chelatliganden betrachtet und man von der intermediären Bildung des koordinativ ungesättigten Eisen(II)-Bausteins **5** ausgeht. Die Verknüpfung der aufgrund der beiden CN-Gruppen zweizähnigen 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 koordinierenden-

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^[18].



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

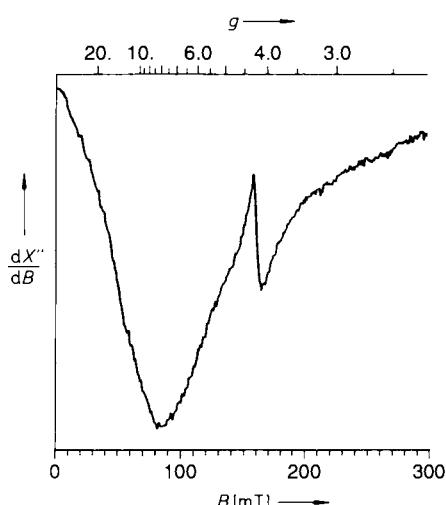


Abb. 1. EPR-Spektrum einer DMSO-Lösung der Verbindung **4a**. Temperatur: 10 K, Frequenz: 9.434 GHz, Leistung: 20 mW. (Das schwache Resonanzsignal bei $g = 4.3$ röhrt von geringer Verunreinigung der Lösung durch Eisen(III) her.)

„ $\Delta m = 4$ “-Übergänge zwischen den Zuständen $S_z = +2$ und $S_z = -2$ des $S = 2$ -Quintetts erklärt werden^[15]. 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-

peraturabhängige Quadrupoldoublets mit Aufspaltungen $\Delta E_Q = 3.16 \text{ mms}^{-1}$ (**4a**), 3.0 mms^{-1} (**4b**) und bei 4.2 K die für High-Spin-Eisen(II) typische Isomerieverziehung $\delta = 1.22 \text{ mms}^{-1}$ (**4a, b**) (Abb. 2 links). Der hohe δ -Wert belegt die Sechsachskoordination des Eisens durch Stickstoff- und Sauerstoffliganden im Koordinationspolymer. Eine quasitetraedrische Ligandenanordnung würde δ -Werte unter 1 mms^{-1} ergeben^[13]. 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

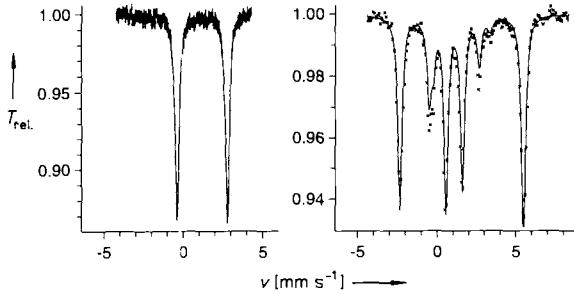


Abb. 2. Links: Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe der Verbindung **4a**, aufgenommen bei 77 K . Die durchgezogene Linie ist eine Kurvenanpassung mit Lorenz-Linien. Rechts: Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe der Verbindung **4a**, aufgenommen bei 1.6 K . Die durchgezogene Linie ist eine Simulation mit 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^{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. 103ff.; B. F. Matzanke, G. Müller-Matzanke, 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.): *Bioorganic Chemistry Frontiers, Vol. 1*, Springer, Berlin 1990, S. 143ff.; 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. McMurry, 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. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 75; A.-M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *ibid.* 30 (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, CD_2Cl_2): $\delta = 3.82$ (s, 9 H, 3OCH_3), 5.81 (s, 6 H, 3CH_2), 7.44 (s, 15 H, Phenyl-H) (einfacher Signalsatz, breit); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 29.38 (= \text{C})$, 29.89 (OCH_3), 52.39 (CH_3), 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 (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 604$ (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, CDCl_3): $\delta = 1.00$ (s, 9 H, 3CH_3), 1.02 (s, 18 H, 6CH_3 , [11]), 3.72, 3.80, 3.93 (s, 3 H, 3OCH_3), 4.33, 4.55 (je 3 d, 3 H; CH-N diastereotop); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.05 (\text{CH}_3)$, 27.09 (2 CH_3 , [11]), 33.56 (3 C, [11]), 51.18, 51.61, 51.65 (= C), 53.81, 54.17, 54.29 (OCH_3), 57.61, 57.63, 57.68 (CH_2N), 116.34 (CN), 116.42 (2 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): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2190$ (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. 89ff.

[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. 17ff.

[17] M. Hvastijová, J. Kohout, H. Köhler, G. Ondrejovic, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 566 (1988) 111.

[18] Über die von uns mit 5-Cyansemicorinnen [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.

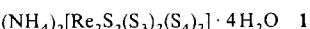
$(\text{NH}_4)_2[\text{Re}_2\text{S}_{16}]$, ein lösliches Metallsulfid mit interessanten elektronischen Eigenschaften und ungewöhnlicher Reaktivität **

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

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

„Molekulare“ Metallsulfide^[11] 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^[12], und werden auch als Ausgangsmaterialien für wichtige Katalysatoren verwendet^[13]; präparativ zugänglich geworden sind sie jedoch erst in den letzten 20 Jahren^[14]. 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 Ammoniumperrhensat 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 (H_2O -Gehalt), UV/VIS/Nah-IR- und IR-Spektroskopie, X_γ -MO-Rechnungen sowie Pulverdiffraktometrie^[51] 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, D-4800 Bielefeld 1

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