

peraturunabhängige 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 Isomerieverschiebung $\delta = 1.22 \text{ mms}^{-1}$ (**4a, b**) (Abb. 2 links). Der hohe δ -Wert belegt die Sechsfachkoordination 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

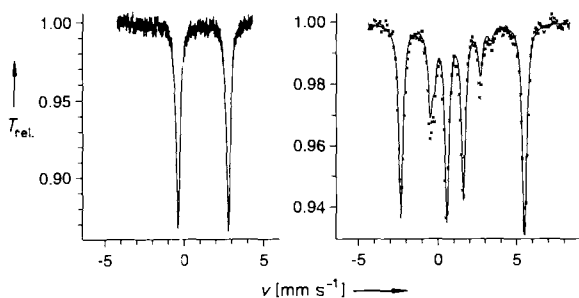


Abb. 2. Links: Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe der Verbindung **4a**, aufgenommen bei 77 K. Die durchgezogene Linie ist eine Kurvenanpassung mit Lorenz-Linien. Rechts: Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe der Verbindung **4a**, aufgenommen bei 1.6 K. Die durchgezogene Linie ist eine Simulation mit 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. 103 ff.; 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. 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): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2215$ (CN). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.82$ (s, 9H, 3OCH₃), 5.81 (s, 6H, 3CH₃), 7.44 (s, 15H, Phenyl-H) (einfacher Signalsatz, breit); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 29.38$ (= C), 29.89 (OCH₃), 52.39 (CH₃), 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): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2210$ (CN). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.00$ (s, 9H, 3CH₃), 1.02 (s, 18H, 6CH₃, [11]), 3.72, 3.80, 3.93 (s, 3H, OCH₃), 4.33, 4.55 (je 3d, 3H; CH-N diastereotop); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.05$ (CH₃), 27.09 (2CH₃, [11]), 33.56 (3C, [11]), 51.18, 51.61, 51.65 (= C), 53.81, 54.17, 54.29 (OCH₃), 57.61, 57.63, 57.68 (CH₃N), 116.34 (CN), 116.42 (2CN, [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 [(FeL₂)₂ + H]⁺, 1056 [(FeL₂)₂ + H]⁺, 1584 [(FeL₂)₃ + 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-Cyansemicorinen [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.

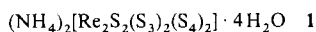
(NH₄)₂[Re₂S₁₆], ein lösliches Metallsulfid mit interessanten elektronischen Eigenschaften und ungewöhnlicher Reaktivität **

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

Professor Hans Georg von Schnering
zum 60. Geburtstag gewidmet

„Molekulare“ Metallsulfide^[1] 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^[2], und werden auch als Ausgangsmaterialien für wichtige Katalysatoren verwendet^[3]; präparativ zugänglich geworden sind sie jedoch erst in den letzten 20 Jahren^[4]. 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 (H₂O-Gehalt), UV/VIS/Nah-IR- und IR-Spektroskopie, X₂-MO-Rechnungen sowie Pulverdiffraktometrie^[5] 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.

Von den beiden Kristallmodifikationen **1a** und **1b** wurden weiterhin Einkristall-Röntgenstrukturanalysen^[5] durchgeführt. Das Anion in **1a** weist ein kristallographisches Symmetriezentrum auf, das in **1b** eine zweizählige Drehachse, wobei die idealisierte Symmetrie in beiden Fällen C_{2h} ist (Abb. 1). Die Anionen bestehen jeweils aus zwei Re-Atomen, die über zwei $\mu_2\text{-S}^{2-}$ -Zentren sowie zwei S_3^{2-} -Liganden verknüpft sind. Jedes Re-Atom trägt zusätzlich einen chelatisierenden S_4^{2-} -Liganden und ist somit verzerrt oktaedrisch koordiniert (der Winkel S1-Re-S1a (110.2(1)°) weicht am stärksten von 90° ab); zwei ReS_6 -Oktaeder sind über eine Kante verknüpft (zum Strukturtyp siehe^[6]). Die Re_2S_3 -Ringe liegen in „Briefumschlag“-Konformation vor; die ReS_4 -Ringe bilden in **1a** annähernd und, entsprechend der vorhandenen C_2 -Achse, in **1b** exakt „Halbsessel“ (Torsionswinkel 17.9; –49.1, 60.6; –49.1, 17.9°). Strukturell besonders interessant ist der achtegliedrige Re_2S_6 -Ring mit einer starken transannularen Re-Re-Wechselwirkung (vgl. unten).

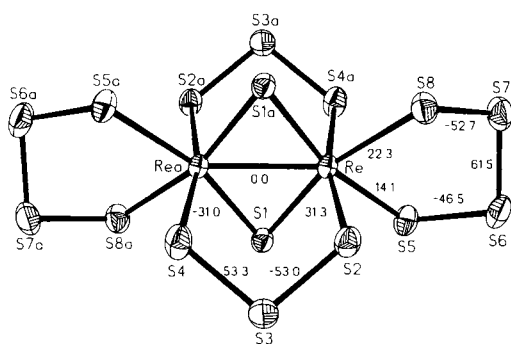


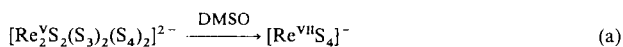
Abb. 1. Struktur des Anions von **1a** im Kristall mit Angabe der Torsionswinkel [°] im ReS_4 - und im Re_2S_3 -Ring. Bindungslängen [pm] und ausgewählte Bindungswinkel [°]: Re-Rea 263.6(1), Re-S1 230.7(2), Re-S2 243.2(2), Re-S5 248.3(2), Re-S8 248.3(2), Re-S1a 230.0(2), Re-S4a 243.7(2), S2-S3 206.6(3), S3-S4 208.3(2), S5-S6 206.7(3), S6-S7 205.2(3), S7-S8 207.0(3); S-Re-S 76.3(1)–110.2(1), 163.9(1), Re-S1-Re 69.8(1), Re-S-S 106.3(1)–109.3(1), S-S-S 99.8(1)–100.2(1). Die Bindungslängen und -winkel von **1b** unterscheiden sich nicht signifikant von denen von **1a**.

Im System $[\text{ReO}_4]^-/\text{S}_x^{2-}$ konkurriert die Bildung von **1** mit der von $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{S}_4]^-$, $[\text{Re}^{\text{VS}}(\text{S}_4)_2]^-$, $[\text{Re}_4^{\text{IV}}\text{S}_4(\text{S}_3)_6]^{4-}$ und $[\text{Re}_4^{\text{IV}}\text{S}_4(\text{S}_3)_4(\text{S}_4)_2]^{4-}$ ^[7a]. Bei einem hohen Schwefelanteil in der S_x^{2-} -Lösung bildet sich **1** bevorzugt anstelle der Re^{IV} -Cluster, da dadurch eine weitere Reduktion verhindert wird. Entsprechend enthält es auch den höchsten S/M-Anteil ($M = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$) aller *mehrkerniger* Sulfide der frühen Übergangsmetalle (d. h. außer $[\text{Re}^{\text{VS}}(\text{S}_4)_2]^-$).

1 ist nicht nur strukturell, sondern auch bezüglich der elektronischen Eigenschaften ein neuer Typ eines molekularen Sulfids^[8]. Re-S-Systeme sind nämlich gegenüber Mo-S- und W-S-Systemen durch die niedrigere Energie der Rhenium-5d-Funktion^[9a] und der dadurch möglichen Bildung von stärkeren kovalenten Re-S-Wechselwirkungen gekennzeichnet. Durch die sehr ähnlichen Energien der Re-5d- und der S-3p-Funktionen^[9a] mischen sich Ligand- und Metallfunktion in Re-S-Verbindungen besser als in analogen Mo- bzw. W-Verbindungen^[9b]. Dies äußert sich z. B. in der hohen Re-S-Bindungsordnung in $[\text{ReS}_4]^-$ ^[10, 11]. Alle „Re-haltigen“ Molekülorbitale in **1** werden so stark stabilisiert, daß auch Orbitale mit partiellem δ -, δ^* - und π^* -Charakter populiert sind^[9b]. Dadurch wird die Re-Re- π -Bindung teilweise kompensiert, d. h. die Metall-Metall-Bindung gelockert (vgl. hierzu Werte für W-W- und Re-Re-Einfachbindungslängen^[6, 8]).

Das Vorliegen von Orbitalen, die sich neben dem Re-Re- π -bindenden Charakter vor allem durch eine ausgeprägte De-

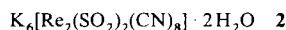
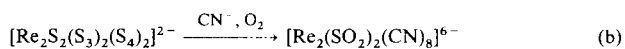
lokalisierung der Elektronen (durch hohe Ligandenanteile) auszeichnen, macht auch das charakteristische Redoxverhalten von **1** verständlich. In allen untersuchten Lösungsmitteln läuft *spontan* (z. B. in Dimethylsulfoxid mit 75 % Ausbeute) ein bemerkenswerter Elektronentransfer (unter Ausschluß von O_2 !) ab, der für katalytische Prozesse Modellcharakter hat [Gl. (a)], wobei die S_x^{2-} -Liganden in komplizierter Reak-



tionsfolge Re^{V} zu Re^{VII} oxidieren (die Präformation des Elektronenübergangs von Re auf S wird z. B. dadurch deutlich, daß für $[\text{Re}^{\text{VS}}(\text{S}_4)_2]^-$ eine relativ hohe Bindungsenergie für die Re-4f_{7/2}-Elektronen im ESCA-Experiment (ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) gemessen wird^[7a]).

Ähnliche Reaktionen werden z. B. bei den Clustern $[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{S}_3)_6]^{4-}$ und $[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{S}_3)_4(\text{S}_4)_2]^{4-}$ ^[7a] nicht beobachtet, da sich in diesen Fällen die Valenzelektronen in „stabilen“ Metall-Metall- σ -Bindungen befinden und für intramolekulare Redoxreaktionen nicht zur Verfügung stehen (zu intramolekularen Redoxreaktionen bei Mo-S-Verbindungen vgl.^[12]). Dieses Ergebnis bestätigt die Hypothese, daß „leicht verschiebbare“ Elektronen in austauschgekoppelten Clustern oder wie hier in stark delokalisierten MOs (d. h. nicht in starken Metall-Metall-Bindungen fixierten) für den Elektronentransfer in der Biologie und der Katalyse Bedeutung haben^[13]. Entsprechend haben Re-Sulfide andere und zum Teil bessere katalytische Eigenschaften bei Redoxreaktionen als die Mo- und W-Analoga^[14].

Eine weitere in diesem Zusammenhang bemerkenswerte Reaktion läuft ab, wenn man **1** an der Luft bei ca. 90 °C mit einer wäßrigen KCN-Lösung umsetzt [Gl. (b)]. Die Bildung



des Anions von **2** (Struktur siehe Abb. 2) verläuft unter Ligandenaustausch und S° -Abstraktion (NCS⁻-Bildung), wobei Re^{V} zu Re^{III} reduziert wird; vgl.^[15].

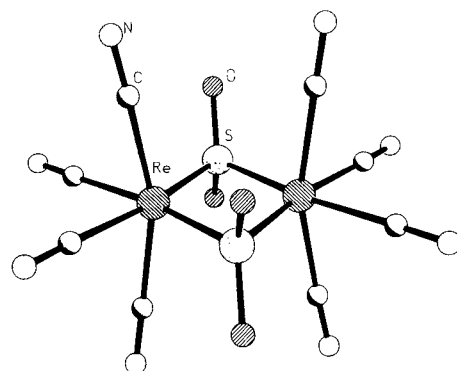


Abb. 2. Struktur des Anions von **2** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Re-Re 265.3(1), Re-S 232.5(2), 232.6(2), Re-C 209.5(8)–211.8(6), S-O 149.5(6), 149.9(5); S-Re-S, S-Re-C, C-Re-C 78.4(2)–96.2(2), 162.0(2)–171.1(2), Re-S-Re 69.6(1), Re-S-O 118.8(2)–119.3(2), O-S-O 107.5(3), Re-C-N 173.7(6)–179.0(5).

Die hohe negative Partialladung an den $\mu_2\text{-S}^{2-}$ -Brücken erleichtert bei dieser Reaktion den O_2 -Angriff und die Bildung von SO_2^{2-} -Brücken (vgl. Diskussion bei^[15]), verhin-

dert aber auch einen weiteren nucleophilen Angriff von CN^- unter Bildung von NCS^- , d. h. die Spaltung der Re-S-Re-Bindung. Entsprechend lassen sich durch Cyanolyse von amorphen Metallsulfid-Katalysatoren verschiedene metallgebundene S_x^{2-} -Gruppen unterscheiden (entsprechend Reaktionsstypen in [16]).

Diese Ergebnisse liefern Hinweise, wie man den unterschiedlichen Einfluß von nd-Metallzentren ($n = 4$ und 5) im Hinblick auf die Reaktivität und katalytische Aktivität von Metall-Schwefel-Bindungen verstehen kann, wobei sowohl die absolute Energie der d-Funktion als auch deren relative Lage zum S-3p-Niveau von Bedeutung ist.

Experimentelles

1: In eine Suspension von 150 g Schwefelpulver in 500 mL einer 12,5-proz. wäßrigen Ammoniaklösung wird vier Stunden ein H_2S -Strom eingeleitet (20 L h^{-1} ; die erste Stunde unter Rühren), wobei der Schwefel nahezu vollständig in Lösung geht. Dann wird die Polysulfid-Lösung mit einer Lösung von 0,5 g (1,86 mmol) Ammoniumperhenat in 25 mL H_2O versetzt und in einem verschlossenen 1 L-Rundkolben bei $20-25^\circ\text{C}$ stehengelassen. Der nach einem schnellen Farbwechsel der Reaktionslösung von rot über dunkelrot nach rotbraun sich anfangs bildende dunkelbraune Niederschlag geht wieder in Lösung. Nach ein bis eineinhalb Wochen werden die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **1** (**1a**: schiefe Quader (ca. 75%), **1b**: tetragonale Bipyramiden (ca. 25%)) abfiltriert, mit 2-Propanol, Schwefelkohlenstoff sowie 2-Propanol gewaschen und unter Argon getrocknet und aufbewahrt. Ausbeute: 0,2 g (21,6% bezogen auf eingesetztes $\text{NH}_4[\text{ReO}_4]$). Korrekte Elementaranalyse.

IR (CsI): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = \text{ca. } 3500 (\text{m}) (\nu(\text{H}_2\text{O})); \text{ca. } 3130 (\text{m}) (\nu_{\text{as}}(\text{NH}_4^+)); 1590 (\text{m}) (\text{br}), 1560 (\text{m}) (\delta(\text{H}_2\text{O})); 1410 (\text{sh})/1390 (\text{s}) (\delta_{\text{as}}(\text{NH}_4^+)); 455 (\text{m}), \text{ca. } 430 (\text{m}) (\text{br}), 392 (\text{s}) (\nu_{\text{as}}(\text{S-S}), \nu_{\text{as}}(\text{Re-S})). \text{UV/VIS/Nah-IR (KBr/Transmission): } \lambda [\text{nm}] = \text{ca. } 1200, 780, 620, 540, 440 \text{ und } 375 (\text{sh}). \text{1 zersetzt sich entsprechend Gleichung (a) bei } 30-40^\circ\text{C} \text{ in } \text{H}_2\text{O}, \text{Dimethylsulfoxid, } N,N\text{-Dimethylformamid, Pyridin und Methanol.}$

2: Eine Lösung von 0,50 g (7,68 mmol) Kaliumcyanid in 20 mL H_2O wird mit 0,13 g (0,13 mmol) **1** versetzt und in einem 100 mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals, abgedeckt mit einem Uhrglas) auf einer Heizplatte bei 90°C stehengelassen, bis aus der Reaktionslösung braune Kristalle von **2** ausfallen. Nach Filtration von der heißen Lösung werden die Kristalle mit 80-proz. wäßrigem 2-Propanol sowie absolutem 2-Propanol gewaschen und auf Filterpapier getrocknet. Ausbeute: 0,10 g (78% bezogen auf eingesetztes **1**).

IR (CsI): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1063 (\text{m}) (\nu_{\text{as}}(\text{S-O})); 963 (\text{s}) (\nu_{\text{s}}(\text{S-O})).$

Röntgenstrukturanalyse: **2**: $P\bar{1}$; $a = 804,0(2)$, $b = 887,2(3)$, $c = 901,3(3)$ pm, $\alpha = 83,79(2)$, $\beta = 64,52(2)$, $\gamma = 81,61(2)^\circ$, $V = 573,4 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $R = 0,036$ (Zur Hinterlegung der Strukturdaten siehe [5]).

Eingegangen am 19. März 1991 [Z 4513]

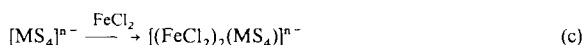
CAS-Registry-Nummern:

1, 136504-57-9; **2**, 136536-86-2; NH_4ReO_4 , 13598-65-7; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, 9080-17-5; $[\text{ReS}_4]^-$, 16829-47-3; S^{2-} , 18496-25-8.

- [1] a) S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* 102 (1990) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 840; b) A. Müller, E. Diemann in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. II*, Pergamon, Oxford 1987, S. 515, 559; c) M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 743; d) M. Rakowski Dubois, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1.
- [2] W. E. Newton in A. Müller, B. Krebs (Hrsg.): *Sulfur—Its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmosphere and Technology*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 409; R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 455.
- [3] Beispielsweise zur Hydrosulfurierung (HDS), -denitrifikation, -demetallicierung fossiler Brennstoffe: W. Eltzner, M. Breyse, M. Lacroix, C. Clercq, M. Vrinat, A. Müller, E. Diemann, *Polyhedron* 7 (1988) 2405 sowie Patentliteratur. Aus $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{S}_{13}]^{2-}$ läßt sich ein ausgezeichneter HDS-Katalysator herstellen: A. Müller, E. Diemann, A. Branding, F.-W. Bauermann, M. Breyse, M. Vrinat, *Appl. Catal.* 62 (1990) L13.
- [4] Erstes Beispiel eines diskreten Metallsulfid-Clusters: $[\text{Mo}_2\text{S}_{13}]^{2-}$: A. Müller, S. Pohl, M. Dartmann, J. P. Cohen, J. M. Bennett, R. M. Kirchner, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 434; eines Polythiometallats: $[\text{W}_3\text{S}_9]^{2-}$: E. König-Ahlborn, A. Müller, *Angew. Chem.* 87 (1975) 598; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 573; A. Müller, H. Bögge, E. Krickemeyer, G. Henkel, B. Krebs, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1014; eines Heterometall-Thioanions: $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$: A. Müller, E. Diemann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1971) 65.
- [5] **1a**: $P\bar{1}$; $a = 713,4(1)$, $b = 925,6(2)$, $c = 984,1(2)$ pm, $\alpha = 87,31(2)$, $\beta = 84,83(2)$, $\gamma = 70,57(1)^\circ$, $V = 610,1 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 2,70 \text{ g cm}^{-3}$, $R = 0,035$ für 2485 unabhängige Reflexe ($F_0 > 4\sigma(F_0)$). **1b**: $C2/c$; $a = 1379,1(3)$, $b = 1378,1(4)$, $c = 1452,1(4)$ pm, $\beta = 114,07(2)^\circ$, $V =$

$2519,7 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2,62 \text{ g cm}^{-3}$, $R = 0,058$ für 2380 unabhängige Reflexe ($F_0 > 4\sigma(F_0)$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55361, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Das gemessene ($\text{Cu}_K\alpha$)-Pulverdiffraktogramm von **1** (ca. 75% **1a** und ca. 25% **1b**) stimmt hinsichtlich der Reflexabfolge und der Intensitäten gut mit den für **1a** und **1b** aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse berechneten überein (stärkste Reflexe entsprechend Netzebenenabständen d von 980, 930, 873, 670, 663, 645, 637, 631, 593 und 575 pm).

- [6] F. A. Cotton, *Polyhedron* 6 (1987) 667; S. Shaik, R. Hoffmann, C. R. Fisel, R. H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4555.
- [7] a) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 554 (1987) 61; A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* 98 (1986) 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 272; A. Müller et al., unveröffentlicht; b) S. Ciurli, M. J. Carney, R. H. Holm, G. C. Papaefthymiou, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2696; A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Penk, D. Rehder, *Chimia* 40 (1986) 50 sowie unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Der relativ kurze Abstand zwischen den beiden Re^V -Zentren (Elektronenkonfiguration d^2) (263,6(1) pm in **1a** bzw. 263,2(1) pm in **1b**) deutet in der Argumentation von Hoffmann et al. und Cotton [6] das Vorliegen einer formalen M-M-Doppelbindung an. Beispiel: $[\text{W}^V\text{S}_2(\text{dte})_4]$ mit einem W-W-Abstand von 253,0(2) pm; vgl. A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, J. C. Sekutowski, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2946; vgl. auch L. Wei, T. R. Halbert, H. H. Murray III, E. I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6431 sowie F. A. Cotton, R. A. Wolton: *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York, 1982, S. 290.
- [9] a) Vgl. beispielsweise Hartree-Fock-Slater-Orbitalenergien: S-3p: 10,3, Mo-4d: 7,2, W-5d: 9,3, Re-5d: 10,6 eV (J. J. Yeh, I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* 32 (1985) 1); b) X_α -Rechnungen wurden mit dem XASW-Programm von M. Cook und D. A. Case (D. A. Case, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 33 (1982) 151; *Quantum Chemistry Program Exchange*, Bloomington, IN 47405 (USA), Program 465, in Spin-unpolarisierter Form durchgeführt. Abweichend von dem eindeutig lokalisierten Re-Re- σ -bindenden Orbital ($E(\sigma) = -7,7 \text{ eV}$ mit 61% Re-Anteil) spaltet das formal zu erwartende Re-Re- π -bindende Orbital aufgrund der starken Re-S-Wechselwirkungen signifikant auf ($E(\pi_1) = -8,1 \text{ eV}$ mit 35% Re-Anteil und $E(\pi_2) = -5,0 \text{ eV}$ mit 34% Re-Anteil), wobei das energetisch destabilisierte Folgeorbital (π_2) im Bereich der Frontorbitale (HOMO-LUMO) mit dem Re- δ^* -antibindenden Orbital ($E(\delta^*) = -5,1 \text{ eV}$ mit 51% Re-Anteil) bei nahezu gleicher Energie liegt. Dies läßt den geringen μ_{eff} -Wert bei Raumtemperatur ($\approx 0,4 \mu_B$) verstehen.
- [10] A. Müller, V. Wittneben, U. Kuetgens, J. Hormes, unveröffentlicht.
- [11] X_α -Rechnungen, XPS-Daten und Energien aus XANES-Spektren im Bereich der S-K-Kante ergeben, daß z. B. das HOMO t_1 und das LUMO $2e$ beim einfachsten System, nämlich $[\text{ReS}_4]^-$ z. B. gegenüber $[\text{MoS}_4]^{2-}$ um etwa 1 eV stabilisiert sind, wobei das LUMO bei $[\text{ReS}_4]^-$ mehr S-Anteile enthält [10] (entsprechend stärkerer Re-S-Wechselwirkung; vgl. auch thermodynamische Stabilität entsprechend Gleichung (a)). Dies hat z. B. zur Folge, daß in Verbindungen des Typs $[(\text{FeCl}_2)_2(\text{MS}_4)]^n$ ($M = \text{V, Mo, W, Re}$) unter gleichartigen Bildungsbedingungen der Re-Cluster ein Elektron „mehr“ aufnimmt [Gl. (c)] und daß $[\text{ReS}_4]^-$ im Gegensatz zu $[\text{MoS}_4]^{2-}$



$M = \text{V, Mo, W}$: 12 d-Elektronen
 $M = \text{Re}$: 13 d-Elektronen

und $[\text{WS}_4]^{2-}$ reversibel reduziert werden kann [7b]. Siehe auch: A. Müller, R. Jostes, K. Schmitz, E. Krickemeyer, H. Bögge, E. Bill, A. Trautwein, *Inorg. Chim. Acta* 149 (1988) 9.

- [12] E. I. Stiefel, T. R. Halbert, C. L. Coyle, L. Wei, W.-H. Pan, T. C. Ho, R. R. Chianelli, M. Daage, *Polyhedron* 8 (1989) 1625; A. Müller, *ibid.* 5 (1986) 323.
- [13] Vgl. beispielsweise A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, V. Wittneben, J. Döring, *Angew. Chem.* 102 (1990) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 88.
- [14] Dies gilt für mehrere Prozesse, z. B. die katalytische HDS, wobei die Zunahme der HDS-Aktivität von Mo/WS_2 nach ReS_2 mit den Ergebnissen dieser Arbeit korreliert (hoher Mischungsgrad der Re-5d- und S-3p-Funktionen, wobei allerdings die Metall-Metall-Wechselwirkung im ReS_2 größer ist); vgl. T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, *J. Catal.* 67 (1981) 430; S. Harris, R. R. Chianelli, *ibid.* 86 (1984) 400; R. R. Chianelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (1984) 361; S. Kasztelan, *Catal. Lett.* 2 (1989) 165; W. H. Davenport, V. Kollonitsch, C. H. Kline, *Ind. Eng. Chem.* 60 (1968) 10; R. Colton: *The Chemistry of Rhenium and Technetium*, Wiley, London 1965.
- [15] S. Müller, W. Eltzner, R. Jostes, H. Bögge, E. Diemann, J. Schimanski, H. Lueken, *Angew. Chem.* 96 (1984) 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 389, zit. Lit.
- [16] A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, R. Jostes, *Angew. Chem.* 94 (1982) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 795; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1643.