

H3 (dmBa), 7.20 (t, H5 (dmBa)), 7.21 (td, H4 („Azobenzol“, azB)), 7.34 (td, H5 (azB)), 7.45 (t, H4' (azB)), 7.51 (d, H2', 6' (azB)), 7.56 (t, H3', 5' (azB)), 8.00 (d, $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 53.0$ Hz, H6 (azB)), 8.02 (d, $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 53.5$ Hz, H6 (dmBa)), 8.02 (dd, H3 (azB)); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 699, 769$ (monosubstituierter azB-Ring), 721 (1,2-disubstituierter azB-Ring), 742 cm^{-1} (1,2-disubstituierter dmBa-Ring) [12]; UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (e [M⁻¹ cm⁻¹]) = 474 (5300), 394 (4250), 334 (8500) nm. – **2a**: ¹H-NMR: $\delta = 7.01$ (t, H3', 5'), 7.11 (t, H4'), 7.31 (t, H4), 7.49 (d, H2', 6'), 7.50 (t, H5), 8.13 (d, H3), 8.21 (d, $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 47.3$ Hz, H6); IR: $\tilde{\nu} = 691, 762$ (monosubstituierter Ring), 718 cm^{-1} (1,2-disubstituierter Ring); UV/VIS λ_{max} (e) = 600 sh, 513 (6900), 377 (16000), 337 (15100), 317 (14700), 284 (19400), 251 (19700) nm. – **1b**: ¹H-NMR: $\delta = 2.41$ (s, CCH₃), 2.43 (s, NCH₃), 2.45 (s, CCH₃), 3.85 (s, $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 20.05$ Hz, NCH₃), 6.99 (d, H4 („Azotoluol, azt)), 7.06 (t, H4 (dmBa)), 7.12 (d, H3 (dmBa)), 7.22 (t, H5 (dmBa)), 7.32 (d, H3', 5' (azt)), 7.40 (d, H2', 6' (azt)), 7.78 (s, $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 54.4$ Hz, H6 (azt)), 7.87 (d, H3 (azt)), 8.01 (d, $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 45.39$ Hz, H6 (dmBa)); IR: $\tilde{\nu} = 741$ (1,2-disubstituierter dmBa-Ring), 804, 820, 844 cm^{-1} (azt); UV/VIS: λ_{max} (e) = 454 (5100), 342 (9700), 281 (12000) nm. – **2b**: ¹H-NMR: $\delta = 2.26$ (s, CCH₃), 2.52 (s, CCH₃), 6.78 (d, H3', 5'), 7.10 (d, H4), 7.32 (d, H2', 6'), 7.97 (d, H3), 7.97 (s, $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 48.6$ Hz, H6); IR: $\tilde{\nu} = 805, 820 \text{ cm}^{-1}$; UV/VIS: λ_{max} (e) = 2350, 510 (7800), 393 (21000), 359 (18600), 325 (22900), 289 (23200), 259 (22200) nm. – **3**: ¹H-NMR: $\delta = 2.24$ (s, CCH₃), 2.52 (s, CCH₃), 6.76 (d, H3', 5' (azt)), 7.00 (t, H3', 5' (azb)), 7.10 (d, H4 (azt)), 7.11 (t, H4' (azb)), 7.31 (t, H5 (azb)), 7.34 (d, H2', 6' (azt)), 7.46 (d, H2', 6' (azb)), 7.51 (td, H4 (azb)), 7.98 (s, $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 49.1$ Hz, H6 (azt)), 7.98 (d, H3 (azt)), 8.14 (dd, H3 (azb)), 8.20 (d, $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 46.6$ Hz, H6 (azb)); IR: $\tilde{\nu} = 692, 766$ (monosubstituierter azB-Ring), 7.18 (1,2-disubstituierter azB-Ring), 823 cm^{-1} (azt); UV/VIS: λ_{max} (e) = 590 sh, 512 (3600), 387 (8700), 359 (8500), 322 (9000), 286 (10500), 257 (10100) nm.

Für die Daten in Abbildung 1 wurden aus dem Reaktionsgemisch wiederholt Proben (0.10 mL) gezogen und dünnschichtchromatographisch (Silicagel auf 5 × 10 cm Aluminiumplättchen (Merck), Laufmittel Benzol) aufgetrennt. Zur Auswertung wurden die braunen (**2a**) und die orangefarbenen Banden (**1a**) ausgeschnitten, die Produkte mit CHCl₃ heruntergewaschen und ihre Konzentrationen UV/VIS-spektroskopisch bestimmt.

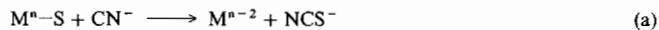
Eingegangen am 8. Mai,
veränderte Fassung am 1. Dezember 1993 [Z 6070]

- [1] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403–424.
- [2] J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 327–352; M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 75–84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73–86; I. Omae, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 287–331.
- [3] Übersicht: M. Maestri, V. Balzani, C. Deuschel-Cornioley, A. von Zelewsky, *Adv. Photochem.* **1992**, *17*, 1–68.
- [4] C. Deuschel-Cornioley, R. Lüönd, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 377–382.
- [5] C. Deuschel-Cornioley, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelewsky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 121–122.
- [6] Übersicht: A. D. Ryabov in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel/VCH, Weinheim, **1992**, S. 271–292.
- [7] P. S. Pregosin, F. Wombacher, A. Albinati, F. Lanza, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 249–267.
- [8] A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 909–913.
- [9] a) G. Longoni, P. Fantucci, P. Chini, F. Canziani, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 413–425; b) H.-P. Abicht, K. Issleib, *ibid.* **1985**, *289*, 201–213.
- [10] A. D. Ryabov, A. K. Yatsimirska, H.-P. Abicht, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1619–1620.
- [11] A. C. Cope, R. W. Sickman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3272–3273.
- [12] A. D. Ryabov, L. G. Kuz'mina, N. V. Dvortsova, D. Stufkens, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3166–3174.
- [13] M. Schmülling, A. D. Ryabov, R. van Eldik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1609–1611.

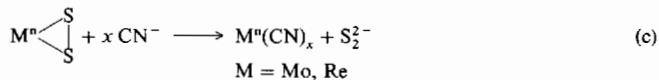
Ein Bauprinzip amorpher Chalkogenide der Übergangsmetalle: „Extrusion“ des elektronenreichen Clusters $[\text{Re}_4\text{S}_2(\text{SO}_2)_4(\text{CN})_{10}]^{8-}$ aus a- Re_2S_7 **

Von Achim Müller*, Erich Krickemeyer, Hartmut Bögge, Henryk Ratajczak und Anja Armatage

Amorphe Sulfide der Gruppen 5–7 sind unter anderem wegen ihrer Bedeutung als Katalysatoren^[11], ihrer Materialeigenschaften^[11], ihres Vorkommens als Minerale, z.B. Jordisit (MoS₂), sowie ihrer Verwendung bei klassischen Trennverfahren von grundlegendem Interesse. Da ihre Strukturen bisher kontrovers diskutiert wurden, hat uns die Frage beschäftigt, ob man auch chemisch, z.B. durch Cyanolyse – zumindest in speziellen Fällen – ergänzende Strukturinformationen erhalten kann, darüber hinaus aber auch die Frage, ob es ein einheitliches Strukturprinzip gibt. Entscheidend ist in diesem Zusammenhang die bekannte Stabilität von M(μ_2 -S)M- und (μ_3 -S)M₃-Clusterfragmenten sowie der daraus bestehenden Cluster (M = Mo, W, Re) gegenüber einem nucleophilen Angriff durch CN⁻^[2] entsprechend den schematischen Reaktionsgleichungen (a)–(c) (Schema 1).

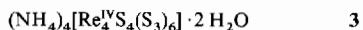
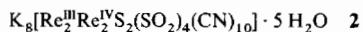
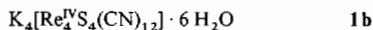
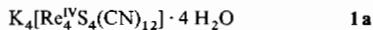


(Zweielektronen-Metall-Reduktions-/Liganden-Oxidations-Prozeß mit Atomtransfer)



Schema 1. Reaktionen von Clusterfragmenten mit Cyanid-Ionen. n kennzeichnet hier die Oxidationsstufe des Metallatoms.

Wir erhielten nun die diamagnetischen Verbindungen **1a**, **1b** (braun) und **2** (grün) und zwar durch Umsetzung von **3**^[3] bzw.



amorphem Re_2S_7 ^[4] mit wässriger CN⁻-Lösung bei ca. 85 °C (Abb. 1), und konnten sie durch UV/VIS/NIR- sowie IR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisieren^[5]. Bei der Reaktion von **3** zu **1a** bleibt also wie erwartet – d. h. entsprechend unserer Arbeitshypothese und den Reaktionstypen (b) und (c) – der zentrale $\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{S}_4\}^{8+}$ -Cluster erhalten (vgl. Struktur des Clusteranions von **1a** in Abb. 1), während

[*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge, A. Armatage
Fakultät für Chemie der Universität, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Postfach 100131, D-33501 Bielefeld
Telefax: Int. + 521/1066003

Prof. Dr. H. Ratajczak
Department of Chemistry, University of Wrocław
14 Joliot Curie St., PL-50-383 Wrocław (Polen)

[**] Wir danken Herrn D. Söller für die MO-Rechnungen und der Degussa AG für Spenden von Rhenium-Verbindungen. a- Re_2S_7 steht für amorphes Re_2S_7 .

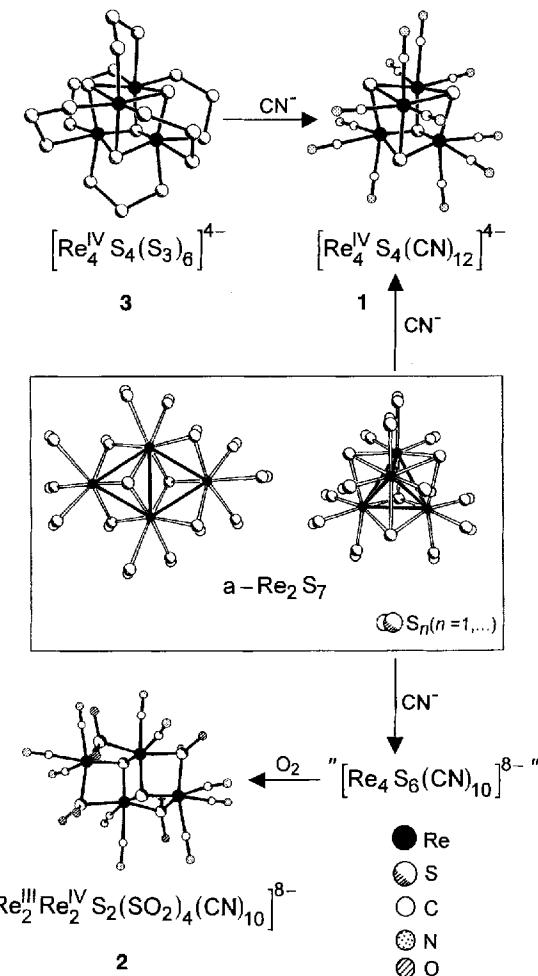


Abb. 1. Reaktionsschema zur Verdeutlichung der Cyanolyse von 3 und a-Re₂S₇, (1, 2 und 3 ohne Re-Re-Bindungen, Kationen und Wassermoleküle) sowie Struktur von [Re₄S₄(CN)₁₂]⁴⁻ in Kristallen von 1a; Bindungslängenbereiche [pm] (Werte für 1b in Klammern): Re-Re 274.5(1)–275.6(1) (273.9(1)–275.3(1)), Re-S 234.3(2)–235.1(2) (233.9(4)–234.9(3)), Re-C 210.8(10)–211.5(10) (209.0(16)–212.4(17)), C-N 113.7(15)–115.4(13) (112.7(12)–117.4(13)); Bindungswinkelbereiche [°]: S-Re-S 105.2(1)–106.0(1), C-Re-S 84.2(3)–86.1(3) sowie 159.7(3)–162.2(3), C-Re-C 79.7(4)–81.1(4), Re-S-Re 71.5(1)–71.9(1), Re-C-N 176.4(9)–178.4(9) [5]. Zur Struktur des Anions von 2 siehe Abb. 2.

bei der Reaktion von a-Re₂S₇ bemerkenswerterweise neben der 1a entsprechenden Verbindung 1b^[6] auch 2 mit einem neuartigen elektronenreichen gemischvalenten Vierkerncluster-Anion entsteht (vgl. Reaktionsschema in Abb. 1).

Die Struktur des rhombenförmigen Anions von 2 (Abb. 2) mit angenäherter C_{2h} -Symmetrie lässt sich (formal) aus zwei kondensierten dreikernigen $\{\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3(\text{CN})_9\}$ -Clustern ableiten, die isostruktuell zu $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_9]^{5-}$ ^[2c] sind. Das Anion von 2 entsteht offensichtlich aus dem „Zwischenprodukt“ $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_2(\mu_2\text{-S})_4(\text{CN})_{10}]^{8-}$ durch Oxidation der vier $(\mu_2\text{-S})^{2-}$ -Liganden, die eine höhere Elektronendichte als die $(\mu_3\text{-S})^{2-}$ -Liganden aufweisen.

Metalcluster mit einem planaren M_4 -Rhombe sind selten (vgl. z.B. die bemerkenswerten Verbindungen $\text{CsNb}_4\text{Hal}_{11}$ ^[7], die verbrückte $\text{Nb}_4\text{Hal}_{16}$ -Rhomben aufweisen). Cluster dieses Typs interessieren besonders im Zusammenhang mit ihrer Elektronenstruktur, da einerseits – besonders bei früher nicht bekannten elektronenreichen Systemen – die Planarität des Metallvierrings sehr starke Metall-Metall-Wechselwirkungen erlaubt und andererseits im Falle (starker) transanularer Wechselwirkungen nicht äquivalente Metallzentren vorliegen müssen. Der gemischvalente Cluster von 2 ist nun elektronenreich, und

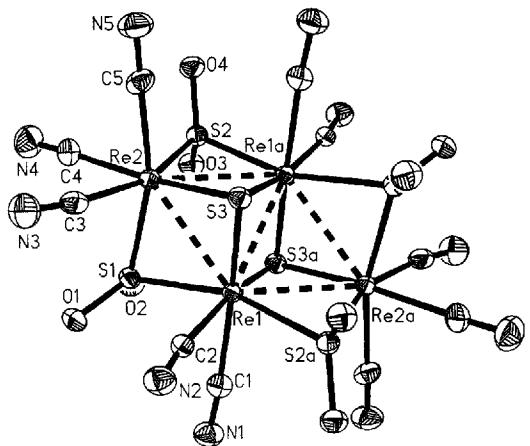


Abb. 2. Struktur des Anions $[\text{Re}_4\text{S}_2(\text{SO}_4)_4(\text{CN})_{10}]^{8-}$ in Kristallen von 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Re1-Re1a 274.0(1), Re1-Re2 283.7(1), Re1-S1 238.7(2), Re1-S3 236.6(2), Re2-S1 231.7(2), Re2-S3 236.8(2), Re1-C1 209.1(8), S1-O1 149.3(5), C1-N1 116.9(11), S1-Re1-S3 103.4(1), S1-Re1-S2a 162.9(1), S3-Re1-S2a 86.4(1), S1-Re2-S3 105.5(1), S1-Re1-C1 79.8(2), S1-Re1-C2 89.3(2), S3-Re1-C1 165.2(2), C1-Re1-C2 81.7(3), O1-S1-O2 108.2(3), Re1-S1-O2 117.9(2), Re1-S1-Re2 74.2(1), Re1-C1-N1 175.3(6).

zwar als erster dieses Typs (Elektronenkonfiguration $\{\text{Re}_4\}^{14}$), da zur Bildung der fünf Re-Re-Bindungen – wie im Falle der oben erwähnten Nb_4 -Cluster – lediglich zehn Elektronen in den entsprechenden d-Zuständen erforderlich sind. Aufgrund des kurzen transanularen Re-Re-Abstandes sollte ein erheblicher Doppelbindungscharakter vorliegen. EH-SCCC-MO-Rechnungen am Fragment $\{\text{Re}_4\text{S}_2(\text{SO}_4)_4\}^{2+}$ von 2 bestätigen dies, aber auch eine Erhöhung der Ladung an den beiden zentralen Re-Atomen (formal Re^{III} entsprechend Abb. 3) und darüber hinaus eine weitestgehende Delokalisierung des HOMOs über die Re-Zentren. Der Abstand zum LUMO, dem „transanularen π^* -Orbital“, beträgt danach nur etwa 1.3 eV. Die Zuordnung der längstwelligen Bande im VIS-Spektrum erfolgt entsprechend. Diese Bande fehlt in 1a und 1b, in denen auch keine

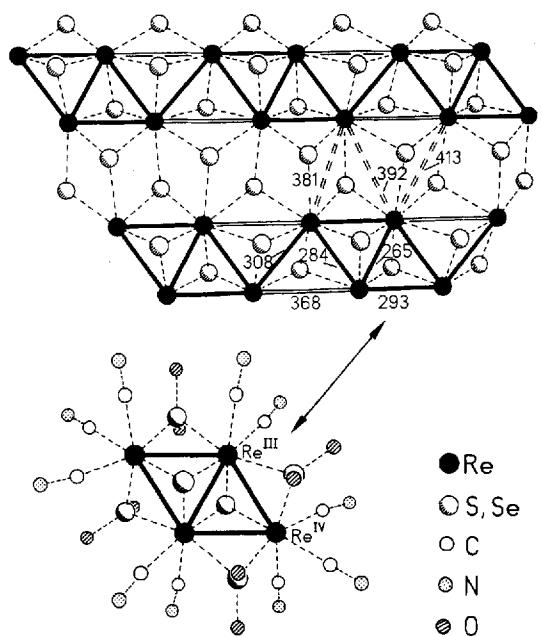


Abb. 3. Verdeutlichung des Bezugs von 2 (unten) zur $\text{ReS}_2(\text{ReSe}_2)$ -Struktur (oben) [9], die bei approximativer Betrachtungswweise eine zickzackartige Verknüpfung von Re_4 -Rhomben aufweist (Bindungslängen in pm). Die Angabe $\text{Re}^{\text{IV}}/\text{Re}^{\text{III}}$ entspricht dem überwiegenden Charakter der Metallzentren.

π -Orbitale im Metallclusterzentrum vorliegen. Dies erklärt auch den Farbunterschied zu **2**! Die Ladungszuordnung, d. h. die Formulierung als SO_2^{2-} , folgt aus allen Daten, z.B. der Lage der $\nu(\text{SO})$ -Frequenzen und den Ergebnissen früherer Untersuchungen^[2e]. Die mit dem Elektronenreichtum des Ringsystems verbundene hohe Elektronendichte an den Schwefelzentren des „Zwischenproduktes $[\text{Re}_4\text{S}_6(\text{CN})_{10}]^{8-}$ “ erklärt auch die leichte Oxidierbarkeit der μ_2 -S-Zentren^[8].

Das Re_4S_6 -Fragment in **2** entspricht bemerkenswerterweise einem Ausschnitt aus dem ReS_2 - oder ReSe_2 -Gitter^[9], in dem vergleichbare rhombenförmige Re_4 -Clustereinheiten vorliegen, die über (weitere) Re-Re-Bindungen verknüpft sind. Diese sind allerdings länger als die Bindungen in den Re_4 -Einheiten^[9] (vgl. Abb. 3). ReS_2 und ReSe_2 kristallisieren wie z.B. MoS_2 , dies allerdings mit trigonal-prismatischer Koordination der Metallzentren, in einem XMX -Schichtengitter mit van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den X-Schichten. Durch die größere Valenzelektronenzahl ($5d^3$) kommt es jedoch bei den Rheniumdichalkogeniden zu starker Metall-Metall-Wechselwirkung, die darüber hinaus noch verstärkt wird (vgl. Abb. 2), weil die $5d$ -Größe größer als die $4d$ -Größe ist.

Re_nS_m -Cluster – wie die in **1b** ($\{\text{Re}^{IV}\}_4$) und **2** ($\{\text{Re}^{IV}_2\text{Re}^{III}_2\}$) – lassen sich offensichtlich unter Beibehaltung der Struktur aus amorphen Re-S-Phasen, z.B. Re_2S_7 , durch Cyanolyse „herauslösen“, sofern diese nicht über weitere Re-Re-Bindungen wie im kristallinen ReS_2 verknüpft sind, das nicht analog mit CN^- reagiert. Aus a- Re_2S_7 entsteht das Clusteranion von **1** nur dann, wenn keine gleichzeitige Reduktion gemäß Gleichung (a) stattfindet, die zur Bildung von **2** führt. In Re_2S_7 liegen also offensichtlich 12-Elektronen- Re_4 -Cluster vor^[10], die über S_x^{2-} -Liganden unregelmäßig verknüpft sind. Das hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Verknüpfungsprinzip der Struktur von $\text{CsNb}_4\text{Hal}_{11}$ ^[17]. Aus den Phasen a- MoS_3 und a- MoS_2 , in denen die Mo_3 -Cluster^[11] ebenfalls nicht über weitere MoS_x -Mo-Bindungen mit Metall-Metall-Wechselwirkungen verknüpft sind, lässt sich durch Cyanolyse analog der $[\text{Mo}_3^{IV}\text{S}_4(\text{CN})_9]^{5-}$ -Cluster (neben $[\text{Mo}_4^{III}\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{8-}$, das nach Reduktion vom Typ (a) aus dem Mo_3^{IV} -Cluster entsteht) „extrudieren“^[12b, e].

Unsere Untersuchungen weisen darauf hin, daß man die Cyanolyse als Ergänzung anderer physikalischer Methoden zur Charakterisierung von amorphen Metallsulfidphasen der elektronenarmen Übergangselemente und von relevanten Katalysatoren, aber auch von Metalloenzymen mit Metallsulfidbindungen in den aktiven Zentren heranziehen kann. Bei a- Re_2S_7 – aber auch bei vergleichbaren anderen amorphen Sulfiden der elektronenarmen Übergangsmetalle – kann man offensichtlich (formal) von einer „quasifesten Lösung“ von Clustern, die unregelmäßig über S_x^{2-} -Liganden vernetzt sind, sprechen. Der Grund hierfür ist die bekannte hohe Bildungstendenz der angegebenen Cluster für mittlere Oxidationsstufen der Metallzentren^[12], die sich ebenfalls bevorzugt in Lösung unter etwa vergleichbaren Bedingungen bilden. Dreikernige Cluster entstehen bevorzugt bei Mo/W (d^2), vierkernige bei Tc/Re (d^3)^[12]. Dies entspricht der Elektronenabzählregel für Cluster der Übergangselemente der Gruppen 5–7 (precise electron count).

Das hier dargelegte Strukturprinzip erklärt auch, daß durch Tempern die genannten Sulfide, aber auch die entsprechenden Selenide, nicht kristallin erhalten werden können: Die S_n^{2-} -Einheiten gehen hierbei unter Zersetzung in S^{2-} und S_{n-1}^0 über, wobei sich – sogar beobachtbar – elementarer Schwefel bildet. Daß amorphe Phasen wie MoS_3 , WS_3 , Tc_2S_7 und Re_2S_7 und die entsprechenden Selenide eine Zusammensetzung haben, die formal der höchsten Wertigkeit der Metalle entspricht, ist früher meist mißverstanden worden^[13]. Daß in den genannten amorphen Metallsulfiden reduzierte Metallzentren vorliegen, wurde

erstmalis evident, als die Bildung von diskreten Polythiometallaten (aus mononuklearen Spezies) bekannt wurde, die bemerkenswerterweise unter ähnlichen Bedingungen wie die Sulfide entstehen^[14]. In beiden Fällen findet ein intramolekularer Redoxprozeß des Typs S^{2-} -Oxidation/ M^{n+} -Reduktion statt, d. h. ein Prozeß, der meist auch mit der Bildung von Metall-Metall-Bindungen verbunden ist. Das grundsätzliche Vorhandensein von Metall-Metall-Bindungen in den Sulfiden folgt auch eindeutig aus den Paarverteilungsfunktionen, die aus Debye-Reflexen der amorphen Stoffe ermittelt wurden (vgl. z.B. ^[4b]).

Diskrete Metallcluster können also – allgemein gesprochen – in nahezu reiner Form, d. h. in der Gasphase oder in einer Edelgasmatrix, klassisch-chemisch (d. h. ligandenstabilisiert) in Lösung oder entsprechend im kristallinen Verband, aber auch, wie hier beschrieben, in einer quasifesten Lösung vorliegen. Kondensierte Cluster in Festkörperstrukturen sind hierbei nicht angesprochen.

Experimentelles

1b, 2: Eine Lösung von 16.0 g (245.7 mmol) KCN in 80 mL H_2O wird mit 2.0 g (3.35 mmol) Re_2S_7 , [4] versetzt und 24 h in einem 100 mL-Erlenmeyerkolben (Weithals; mit einem Uhrglas abgedeckt) auf einer Heizplatte (ohne Röhren) bei 85 °C stehengelassen. (Re_2S_7 wird nicht über P_4O_{10} , sondern nach dem Waschen lediglich im Schutzgasstrom getrocknet.) Anschließend läßt man den Ansatz bei gleicher Temperatur im offenen Gefäß auf ein Volumen von 75 mL eindunsten. Nach Abkühlen auf 20 °C fallen braune Kristalle von **1b** aus, die nach 1–1.5 Wochen abfiltriert und auf Filterpapier an der Luft getrocknet werden. Ausbeute **1b**: 0.40 g (16.5 % bezogen auf eingesetztes Re_2S_7). Beim langsamen Eindunsten im 100 mL-Erlenmeyerkolben (abgedeckt mit einem Uhrglas) auf einer Heizplatte (ohne Röhren) bei 85 °C fallen aus der Mutterlauge dunkelgrüne Kristalle von **2** aus (neben etwas KCN), die von der heißen Lösung abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert werden. Ausbeute **2**: 0.35 g (12.1 % bezogen auf eingesetztes Re_2S_7).

IR-Hauptabsorptionsbanden (Festkörper/KBr-Preßling/[cm⁻¹]) für **2**: ca. 2130(sh), 2120(s), 2100(m) ($\nu(\text{CN})$), 1147(m), 1110(m), 1015(s), 1000(s) ($\nu(\text{SO})$). Banden in den Elektronenanregungsspektren (Festkörper/Reflexion/[nm]) für **1**: 550, ca. 465(sh), 420, 375, ca. 320, ca. 275(sh) und für **2**: ca. 700(sh), 615, 465, ca. 350 (br).

Eingegangen am 4. September,
veränderte Fassung am 15. Dezember 1993 [Z 6338]

- [1] Re-S-Phasen wie Re_2S_7 und ReS_2 haben interessante katalytische Eigenschaften (V. I. Nefedov, N. P. Sergushin, N. M. Zhavoronkov, *J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 1974, 29, 196); Re_2S_7 hat darüber hinaus auch Halbleitereigenschaften (F. Hulliger, *Struct. Bonding* 1968, 4, 83).
- [2] a) M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell, C. I. Pygall, *Angew. Chem. 1976, 88, 855*; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1976, 15, 784*; *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1071*; vgl. auch A. Müller, P. Christophliemk, *Angew. Chem. 1969, 81, 752*; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1969, 8, 753*; b) A. Müller, W. Eltzner, H. Böggel, R. Jostes, *ibid. 1982, 94, 783* bzw. *1982, 21, 789*; *Angew. Chem. Suppl. 1982, 1643*; c) A. Müller, R. Jostes, W. Eltzner, C.-S. Nie, E. Diemann, H. Böggel, M. Zimmermann, M. Dartmann, U. Reinsch-Vogell, S. Che, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, *Inorg. Chem. 1985, 24, 2872*; d) A. Müller, E. Krickemeyer, R. Jostes, H. Böggel, E. Diemann, U. Bergmann, *Z. Naturforsch. B 1985, 40, 1715*; A. Müller, E. Krickemeyer, H. Böggel, D. Rehder, *Chimia* 1992, 46, 386; e) A. Müller, W. Eltzner, R. Jostes, H. Böggel, E. Diemann, J. Schimanski, H. Lueken, *Angew. Chem. 1984, 96, 355*; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1984, 23, 389*. In [2a–2c] wurden teilweise auch Bezüge zu möglichen präbiotischen Vorgängen hergestellt.
- [3] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Böggel, *Angew. Chem. 1986, 98, 258*; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 272*; detaillierte Synthese in *Z. Anorg. Allg. Chem. 1987, 554, 61*.
- [4] a) H. Müller in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 3* (Hrsg.: G. Brauer), Enke, Stuttgart, 1981, S. 1619; b) E. Diemann, *Z. Anorg. Allg. Chem. 1977, 431, 273*.
- [5] **1a:** I_4/a ; $a = 1460.7(2)$, $c = 1369.3(4)$ pm, $V = 2921.5(14) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$; $\mu = 176.4$ cm⁻¹; Meßtemperatur: 294 K; $R = 0.036$ für 1264 unabhängige Reflexe ($F_0 > 4\sigma(F_0)$); **1b:** $P1$; $a = 1242.1(2)$, $b = 1245.1(2)$, $c = 1303.0(2)$ pm, $\alpha = 106.28(1)$, $\beta = 109.98(1)$, $\gamma = 109.25(1)$, $V = 1602.9(4) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\mu = 160.9$ cm⁻¹; Meßtemperatur: 294 K; $R = 0.043$ für 5733 unabhängige Reflexe ($F_0 > 4\sigma(F_0)$); **2:** $C2/c$; $a = 1829.0(3)$, $b = 1026.8(2)$, $c = 1962.0(4)$ pm, $\beta = 102.77(1)$, $V = 3593.8(11) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$; $\mu = 149.5$ cm⁻¹; Meßtemperatur: 294 K; $R = 0.031$ für 3368 unabhängige Reflexe ($F_0 > 4\sigma(F_0)$). Siemens-R3m/V-Diffraktometer, Mo_K-Strahlung, Graphitmonochromator. Die

- aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme stimmen mit den gemessenen überein. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **1a**, **1b** und **2** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58049 angefordert werden.
- [6] Zur Struktur von $(\text{PPh}_3)_4[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ vgl. auch M. Laing, P. M. Kiernan, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 221.
- [7] A. Broll, A. Simon, H. G. von Schnerring, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969, 367, 1.
- [8] Vgl. auch A. Müller, E. Krickemeyer, V. Wittneben, H. Bögge, M. Lemke, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1512.
- [9] J. C. Wildervanck, F. Jellinck, *J. Less-Common Met.* 1971, 24, 73; N. W. Alcock, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 1965, 19, 79; V. J. Federov, *Chalcogenides of Refractory Transition Metals. Quasi One-dimensional Compounds (russ.)*, „Nauka“, Novosibirsk, 1988.
- [10] Die Metallzentren sollten in Re_2S , auch nach den ESCA-Daten (E_{p} -Werte in eV) (etwa) in der formalen Oxidationsstufe +IV vorliegen: E_{p} -Werte (Re $4f_{7/2}$): Re_2S_7 : 41.8 (Au $4f_{7/2}$, 84.0); zum Vergleich: $\text{Re}^{\text{IV}}\text{S}_2$: 42.0 (Au $4f_{7/2}$, 84.0), $(\text{PPh}_3)_4[\text{Re}^{\text{VII}}\text{S}_4]$: 43.6 (C $1s_{\text{int}}$, 285.0); $(\text{PPh}_3)_4[\text{Re}^{\text{V}}\text{S}(\text{S}_4)_2]$: 43.0 (C $1s_{\text{int}}$, 285.0), 3: 42.3 (C $1s_{\text{kont}}$, 285.0).
- [11] A. Müller, V. Fedin, K. Hegetschweiler, W. Amrein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 1795.
- [12] A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem.* 1980, 92, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 875. Dies ist in Einklang mit dem Befund, daß sich aus $[\text{MoO}_4]^{2-}$ beim Erhitzen in Lösung in Gegenwart von S_x^{2-} -Ionen dreikernige Mo^{IV} -Cluster (sogar quantitativ: A. Müller, E. Krickemeyer, *Inorg. Synth.* 1990, 27, 47) und aus $[\text{ReO}_4]^-$ entsprechend vierkernige Re^{IV} -Cluster [3] bilden.
- [13] Vgl. beispielsweise A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1985, S. 1099.
- [14] Erstmals beobachtet bei der Bildung von $[\text{W}_3\text{S}_9]^{2-}$ und $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]^{2-}$ aus tetraedrischen d^0 -Thioanionen (vgl. Lit. bei A. Müller, *Polyhedron* 1986, 5, 323).

C_{60}H_4 : Kinetik und Thermodynamik der mehrfachen Addition an C_{60} **

Craig C. Henderson, Celeste McMichael Rohlfing,
Roger A. Assink und Paul A. Cahill*

Die Regiochemie der Addition von XY an Fullerene ist theoretisch und experimentell intensiv untersucht worden^[1–3]. Bei C_{60} , C_{70} und wahrscheinlich auch den höheren Fullerenen werden sowohl die kinetischen als auch die thermodynamischen Produkte durch eine „lokalierte“ Addition erhalten, d.h. durch 1,2-Addition an eine 6-6-Bindung oder durch 1,4-Addition an einen Sechsring. Bei C_{70} führt die Addition an eine 6-6-Bindung in der Nähe der Molekülpole zu den stabilsten Produkten, was durch Berechnungen und Experimente bestätigt wird. Für Produkte der 1,4-Addition an einen Sechsring in der Äquatorregion des C_{70} -Moleküls werden jedoch nur geringfügig höhere Energien vorhergesagt. Fragen zur Regiochemie sowohl der kinetischen als auch der thermodynamischen Produkte der mehrfachen Addition an C_{60} und C_{70} wurden bislang nicht geklärt, sind aber von großer Bedeutung bei der chemischen Modifizierung der Fullerenen in Hinblick auf Anwendungen, die von pharmazeutischen bis hin zu materialwissenschaftlichen reichen. Wir berichten nun über die Synthese, Isolierung, Charakterisierung und Gleichgewichtseinstellung einiger Isomere von C_{60}H_4 . In Verbindung mit ab-initio-Hartree-Fock-Rechnungen wurde so ein Einblick in die Regiochemie der mehrfachen Addition an C_{60} gewonnen. Bemerkenswert ist, daß das Hauptprodukt der kinetisch kontrollierten Hydroborierung und das thermodynamisch stabilste

[*] Dr. P. A. Cahill, Dr. C. C. Henderson, Dr. C. M. Rohlfing, Dr. R. A. Assink
Chemistry of Organic Materials, Sandia National Laboratories
Albuquerque, NM 87185-0368 (USA)
Telefax: Int. + 505/844-9624

[**] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy (Laboratory Directed Research and Development Program, DE-AC04-94AL85000) gefördert.

Isomer von C_{60}H_4 1,2,3,4- C_{60}H_4 **1** ist (Abb. 1), in dem die vier Wasserstoffatome an benachbarte 6-6-Bindungen addiert wurden^[4, 5].

Die Hydroborierung von C_{60} und C_{70} führte zu einem Isomer C_{60}H_2 ^[1] und zu zwei Isomeren C_{70}H_2 ^[2], die alle Produkte von 1,2-Additionen an 6-6-Bindungen sind. Diese Produkte sind auf

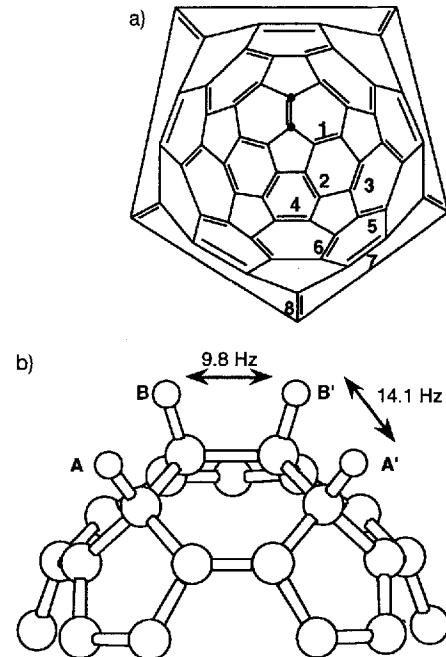


Abb. 1. a) Veranschaulichung der acht Isomere von C_{60}H_4 , die aus 1,2-Additionen an 6-6-Bindungen von C_{60} hervorgehen, durch Numerierung der Bindungen von C_{60} , von denen jeweils eine zusätzlich zur zentralen Bindung (●=●) hydriert ist. Die Zahlen entsprechen den im Text für die Isomere verwendeten Formelnummern [6]. b) Teilstruktur von 1 mit Angabe der $^3J(\text{H}, \text{H})$ -Werte.

allen Rechenniveaus die thermodynamisch bevorzugten Isomere. Nach semiempirischen Rechnungen sollten sich bei C_{60}H_4 die höchste und die niedrigste Bildungsenergie der Isomere, die durch eine Addition an 6-6-Bindungen zugänglich sind (Abb. 1a), nur um $3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterscheiden^[6]. Vier der acht Isomere liegen danach nur maximal $0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ über dem energieärmsten Isomer 4 („orthogonale“ Addition der H_2 -Paare, vgl. Abb. 1a). Diese Werte sind jedoch fragwürdig, da kürzlich veröffentlichte Ergebnisse darauf hindeuten, daß semiempirische Rechnungen für die nahe beieinander liegenden Energien der Fullerenisomere nicht verlässlich sind^[7, 8]. Wir haben daher auch ab-initio-Rechnungen der identifizierten Isomere durchgeführt.

Der theoretische Ansatz entspricht demjenigen, den wir bei unseren Untersuchungen der Isomere von C_{60}H_2 und C_{70}H_2 beschrieben haben^[7]. Die acht Isomere von C_{60}H_4 wurden mit GAUSSIAN92-Programmen^[9] berechnet. Die vollständigen Geometrieoptimierungen wurden auf dem Hartree-Fock(HF)-Niveau unter Verwendung der 3-21G- und 6-31G*-Basissätze vorgenommen, wobei letzterer einen Satz sphärischer harmonischer d-Funktionen an jedem Kohlenstoffatom enthielt. Die erhaltenen relativen HF/6-31G*-Energien sind sehr wahrscheinlich gute Abschätzungen der relativen Freien Energien der C_{60}H_4 -Isomere, da dieser Ansatz die relativen Energien der C_{70}H_2 -Isomere bereits mit chemischer Genauigkeit liefert^[8]. Im krasen Unterschied zu den MNDO-PM3-Ergebnissen sagen die Rechnungen mit beiden Basissätzen der ab-initio-Theorie 1,2,3,4- C_{60}H_4 **1** als das Isomer mit der niedrigsten Energie voraus (Tabelle 1). Die Struktur ist auf dem HF/6-31G*-Niveau gegenüber