

Das Spektrum dieser Chemilumineszenz (Abb. 1) ist identisch mit dem der Photolumineszenz von reinem (1)^[6]. Wie aus der linearen Abhängigkeit der reziproken Chemilumineszenzintensität von der reziproken Konzentration

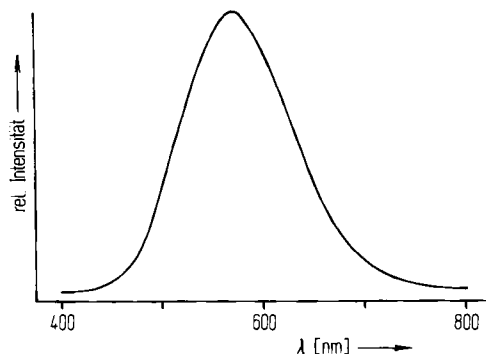


Abb. 1. Chemilumineszenzspektrum der durch $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (1) katalysierten Zersetzung von Tetralinylhydroperoxid (2).

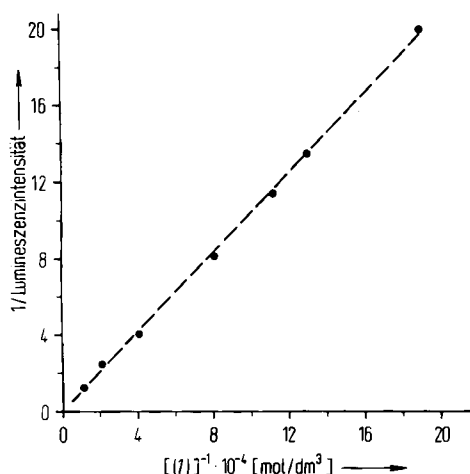
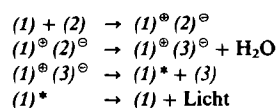


Abb. 2. Abhängigkeit der reziproken Chemilumineszenzintensität (in relativen Einheiten) von der reziproken Konzentration von (1).

hervorgeht^[7] (Abb. 2), wird der elektronisch angeregte Rheniumkomplex unmittelbar als Folge einer bimolekularen Reaktion gebildet. Danach sollte die Katalyse nach dem Schuster-Mechanismus verlaufen:



Obwohl weitere Untersuchungen zur Bestätigung dieses Mechanismus durchgeführt werden müssen^[8], soll schon jetzt darauf hingewiesen werden, daß unsere Beobachtung möglicherweise von grundsätzlicher Bedeutung für das Verständnis der katalytischen Peroxidzerersetzung durch Übergangsmetallkomplexe ist. Viele Komplexe erfüllen die Voraussetzung, daß sie reversibel oxidiert werden können und energetisch niedrig liegende Anregungszustände haben, die die Zersetzungsenergie der Peroxide aufnehmen können. Das Auftreten einer Lumineszenz ist dabei nicht erforderlich. Unter geeigneten Umständen könnte eine Umkehrung dieser Hydroperoxidzerersetzung, d. h. die photochemisch katalysierte Anlagerung von Wasser an ein Keton, erreicht werden^[5b]; das wäre eine Möglichkeit der chemischen Speicherung von Lichtenergie.

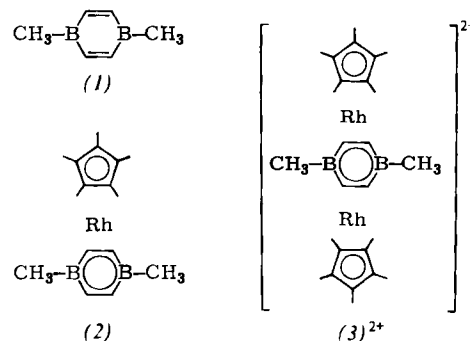
- [1] a) Übersicht: D. Swern: Organic Peroxides, Vol. I-III, Wiley-Interscience, New York 1969, 1971 bzw. 1972; b) A. C. Melnyk, N. K. Kildahl, A. R. Rendina, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc. 101, 3232 (1979); H. Sigel, K. Wyss, B. E. Fischer, B. Prijs, Inorg. Chem. 18, 1354 (1979), zit. Lit.
- [2] Übersicht: G. B. Schuster, Acc. Chem. Res. 12, 366 (1979).
- [3] J. C. Luong, L. Nadjio, M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 100, 5790 (1978).
- [4] a) F. E. Lytle, D. M. Hercules, Photochem. Photobiol. 13, 123 (1971); H. D. Gafney, A. W. Adamson, J. Chem. Educ. 52, 480 (1975); b) A. Vogler, L. El-Sayed, R. G. Jones, J. Namnath, A. W. Adamson, Inorg. Chim. Acta 53, L35 (1981).
- [5] Der Zerfall von (2), katalysiert durch Mg- und Zn-Porphyrine, die dabei eine Chemilumineszenz aufweisen, ist schon lange bekannt: a) J. H. Helberger, D. B. Hever, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 11 (1939); b) H. Linschitz in McElroy, Glass: Light and Life, John Hopkins Press, Baltimore 1961, S. 173.
- [6] M. Wrighton, D. L. Morse, J. Am. Chem. Soc. 96, 998 (1974).
- [7] J.-Y. Koo, G. B. Schuster, J. Am. Chem. Soc. 99, 6107 (1977); 100, 4496 (1978).
- [8] Auch $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ chemiluminesziert, wenn auch nur schwach, bei der katalysierten Zersetzung von (2) in Tetralin/Dimethylsulfoxid.

Ein Tripeldecker-Sandwich-Komplex des Rhodiums mit 1,4-Diborabenzol als Brückenligand^[**]

Von Gerhard E. Herberich, Bernd Heßner, Gottfried Huttner und Laszlo Zsolnai^[*]

Die bekannten Tripeldecker-Komplexe^[1] haben zumeist 7-Ecken-*closo*-Strukturen mit der pentagonalen Bipyramide als Grundgerüst. Als zentraler Ligand fungiert ein fünfgliedriger Ring, und die apicalen Positionen sind mit Mn, Fe, Co oder Ni besetzt. Die Mehrzahl dieser Komplexe enthält 30 Valenzelektronen (gezählt nach dem Edelgasformalismus) und gehorcht damit den Clusterregeln^[2]. Komplexe mit 29 und 31–34 Valenzelektronen sind bekannt^[3]; in ihnen liegt kein anderer Strukturtyp vor, sondern es tritt nur eine Schwächung der Clusterbindungen auf^[4].

Der vom hypothetischen 1,4-Dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien (1) abgeleitete Sandwich-Komplex (2)^[5] bildet in CF_3COOH das neuartige, blaßgelbe Tripeldecker-Sandwichkation (3)²⁺. Das gleiche Kation wird auch aus (2) durch Aufstockung mit $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2/\text{AlCl}_3$ in CH_2Cl_2 erhalten.



[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. B. Heßner
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen
Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. L. Zsolnai
Fachbereich Chemie der Universität
D-7750 Konstanz

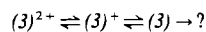
[**] Tripeldecker-Komplexe, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner, A. Frank, Angew. Chem. 88, 450 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 433 (1976).

Der 30-Valenzelektronen-Komplex $(3)^{2+}$ ist der erste von einem Diborabenzol-Derivat abgeleitete Tripeldecker-Komplex und zugleich der erste mit einem schwereren Übergangsmetall. Er hat eine bei 8-Ecken-*closo*-Polyedern bisher nicht beobachtete hexagonal-bipyramidale Struktur (Tabelle 1)^[6]. Die Bindungen im C_4B_2 -Ring sind im Sandwich-Komplex $(C_5H_5)Co[MeB(C_2H_5)_2BMe]$ ^[7] kürzer als im Tripeldecker-Komplex $(3)^{2+}$ (C—C 142 vs. 144 pm, B—C 151 vs. 154 pm).

Tabelle 1. Strukturdaten von $(3)^{2+}$.

$C_4B_2Rh_2$ -Polyeder			
C—C	144 pm	Rh—C	227 pm
C—B	154 pm	Rh—B	233 pm
\angle CBC	113°	Rh—Rh	344.4 pm
Rh(C_5Me_5)			
C—C	143 pm	Rh—C	216 pm
C—C _{Me}	149 pm		

Der Komplex $(3)^{2+}$ lässt sich elektrochemisch in Acetonitril zum 31-Elektronen-Kation $(3)^+$ reduzieren (reversibler Einelektronenübergang bei $E_{1/2} = -0.645$ V vs. SCE. Weitere Reduktion zum 32-Elektronen-Neutralkomplex (3) (kathodisches Peakpotential -1.18 V; nachweisbare Rückoxidation ab 2 Vs⁻¹ Spannungsgeschwindigkeit) verursacht schnellen nachfolgenden Zerfall^[8].



Arbeitsvorschrift

a) 56 mg (0.16 mmol) $(2)^{[7]}$ und 50 mg (0.08 mmol) $[(C_5Me_5)RhCl_2]_2$ werden in 5 cm³ CH_2Cl_2 mit 100 mg (0.75 mmol) $AlCl_3$ versetzt. Wenn die Farbe nach 15 min von Dunkelrot nach Gelb umgeschlagen ist, wird bei 0 °C mit 10 cm³ Et_2O , dann mit 10 cm³ H_2O versetzt. Phasentrennung, Fällung mit 55 mg (0.35 mmol) NH_4PF_6 in 1 cm³ H_2O und Umkristallisieren aus Aceton/ Et_2O gibt 106 mg (76%) analytisch reines $(3) \cdot (PF_6)_2$, Zers. ≥ 320 °C.

b) Zu 50 mg (0.15 mmol) $(2)^{[7]}$ in 5 cm³ CH_2Cl_2 gibt man bei -80 °C 1 cm³ CF_3COOH und lässt in 16 h auf Raumtemperatur erwärmen. Aufarbeitung wie unter a) ergibt 61 mg (93.5%) $(3) \cdot (PF_6)_2$.

¹H-NMR (CD_3NO_2 , int. TMS): $\delta = 0.91$ (s, 6 H, BMe), 1.91 (s, 30 H, C_5Me_5), 5.76 (s, 4 H, $C_4B_2H_4$). ¹¹B-NMR (CD_3NO_2 , ext. $BF_3 \cdot Et_2O$): $\delta = 8$ (breit).

Eingegangen am 10. November 1980 [Z 752]

- a) R. N. Grimes, *Coord. Chem. Rev.* 28, 47 (1979); b) W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* 18, 301 (1980).
- K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18, 1 (1976).
- Beispiele: [1b] und D. E. Brennan, W. E. Geiger, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3399 (1979).
- a) Theoretische Begründung: J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3219 (1976); b) Strukturdaten: [1b].
- Vgl. Herstellung von $(C_5H_5)Co[MeB(C_2H_5)_2BMe]$ [7]; noch unveröffentlicht.
- Röntgen-Strukturanalyse von $(3) \cdot (PF_6)_2$: monoklin mit $a = 878.4(7)$, $b = 1653(2)$, $c = 1183.3(8)$ pm, $\beta = 106.83(5)^\circ$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$, 1565 Diffraktometerdaten (Syntex-P3), $2\theta \leq 42^\circ$, ω -Scan, $\lambda - MoK_{\alpha} = 71.069$ pm, Graphitmonochromator, $\mu = 11.7$ cm⁻¹; Lösung: direkte Methoden (Shel-XTL); Verfeinerung (Syntex-EXTL): volle Matrix, $R_1 = 0.046$. Das Kation $(3)^{2+}$ hat kristallographische Inversionssymmetrie; die besten Ebenen durch den C_5Me_5 -Ring und den C_4B_2 -Ring sind innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit parallel. Die PF_6 -Ionen sind fehlgeordnet.
- G. E. Herberich, B. Heßner, S. Beswetherick, J. A. K. Howard, P. Woodward, *J. Organomet. Chem.* 192, 421 (1980).
- Cyclische Voltammetrie in Acetonitril/0.1 M $[NBu_4]PF_6$. Die Elektronenzahl der ersten Reduktion wurde durch Vergleich der polarographischen Stufenhöhe mit der von $[Co(C_5H_5)_2]I$ bei bekannten Konzentrationen bestimmt. Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. U. Kölle für diese Messungen.

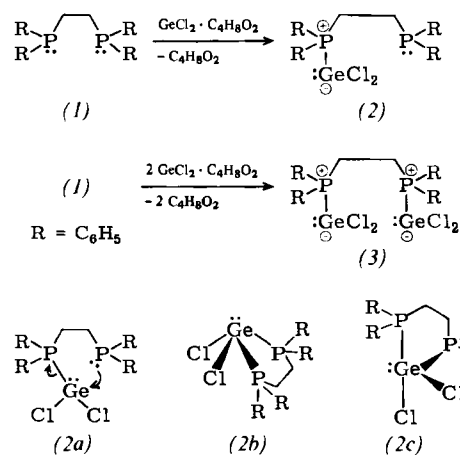
P,P,P,P-Tetraphenylethylendiphosphan-dichlorgermandiyl:

Ein fluktuierendes Phosphorylid^[**]

Von Wolf-Walther du Mont, Gero Rudolph und Norbert Bruncks^[*]

Die kinetische Labilität bestimmter Phosphorylide, Phosphanchalkogenide und Halogenphosphonium-Ionen R_3PX ($X = GeCl_2^{[1]}$, $SnCl_2^{[2]}$, $Te^{[3]}$, Br^+ , I^+ ^[3a]) in Gegenwart von nicht-kordiniertem Phosphan R_3P ist erst seit kurzem bekannt. Der schon bei Raumtemperatur in den ¹H- und ³¹P-NMR-Zeitskalen rasche Transfer von Teilchen schwerer Hauptgruppenelemente mit Elektronensextett zwischen Phosphanen kann adäquat als Redoxreaktion am Phosphor oder als „Ligandenaustausch“ an I^+ , Te^0 , Sn^{II} usw. beschrieben werden. So erhielten Scherer et al. durch Tellurtransfer an einem Diazadiphosphetidin-Derivat ein fluktuierendes Redoxsystem^[3d], bei dem im Kristall allerdings diskrete P^{III} - und P^V -Einheiten vorliegen^[4]. Wir berichten über das erste fluktuierende Ylid, in dem die „carbenanalogue“ Dichlorgermandiyl-Gruppe selbst bei -80 °C in Lösung noch beweglich ist.

P,P,P,P-Tetraphenylethylendiphosphan (1) reagiert mit dem $GeCl_2$ -Dioxan-Komplex je nach Mengenverhältnis zum 1:1-Komplex (2) oder zum 1:2-Komplex (3). Beide sind in Benzol monomer löslich und geben in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren jeweils ein Signal. Während für (3) das ³¹P-Singulett bei $\delta = -7$ mit der Doppelylidstruktur in Einklang ist, bleiben im Fall des merklich verbreiterten ³¹P-NMR-Signals von (2) bei $\delta = -10.2$ mehrere strukturelle Möglichkeiten. Da selbst bei -80 °C in $[D_8]Toluol$ nur ein (recht scharfes) Signal auftritt, liegen außer der Übertragung der Ylidfunktion zwischen den Phosphangruppen wie in (2a) auch noch die Chelatkomplexstrukturen (2b) mit tetragonal-pyramidaler Ligandenanordnung am Ge^{II} oder (2c) mit pseudo-trigonal-bipyramidaler Ligandenanordnung nahe.



Im Fall (2c) würde die Äquilibrierung der Phosphanfunktionen im ³¹P-NMR-Spektrum noch Pseudorotation am Germanium implizieren.

Eine lineare Cl—Ge—Cl-Anordnung für (2) kommt aufgrund der IR-Daten nicht in Frage. Zur Klärung des Pro-

[*] Prof. Dr. W.-W. du Mont
Fachbereich Chemie der Universität
Ammerländer Heerstraße 67–99, D-2900 Oldenburg
Dr. G. Rudolph, Dipl.-Chem. N. Bruncks
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.