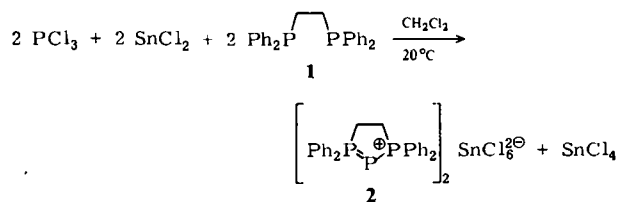


Eingegangen am 16. Februar 1981 [Z 973]

- [1] A. Vogler, R. E. Wright, H. Kunkely, *Angew. Chem.* 92 (1980) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 717.
- [2] a) M. H. Palmer, A. J. Gaskell, R. H. Findlay, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1974, 778; b) J. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4753; c) M. J. S. Dewar, *Pure Appl. Chem.* 44 (1975) 767.
- [3] H. Huber, *Theor. Chim. Acta* 55 (1980) 117; *J. Mol. Struct., Theochem.* 76 (1981) 277.
- [4] P. Pulay, *Mol. Phys.* 17 (1969) 197.

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Auch bei der Umsetzung von PCl_3 mit SnCl_2 in Gegenwart von [18]Krone-6/Kaliumchlorid in Dichlormethan fällt das Reduktionsprodukt quantitativ als orangeroter Niederschlag aus. Wird die Umsetzung aber in Gegenwart von Ethylenbis(diphenylphosphan) **1** (diphos) durchgeführt, so entsteht eine klare Lösung, aus der sich das Hexachlorostannat des Titelkations **2** in gut ausgebildeten farblosen Kristallen ($F_p = 230^\circ\text{C}$) isolieren läßt.



Priv.-Doz. Dr. W. S. Sheldrick
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Nach einer Röntgen-Strukturanalyse kristallisiert **2** mit zwei Molekülen CH_2Cl_2 . Der Fünfring des Kations (Fig. 1) hat Briefumschlag-Konformation. Während der PP-Abstand sonst „bemerkenswert konstant bei 220–225 pm liegt und unempfindlich gegenüber der Bindungssituation am Phosphor zu sein scheint“^[4], ist er hier erheblich kürzer. Der Winkel am zentralen Phosphor ist sehr klein, wird aber ähnlich klein auch am zweifach koordinierten Phosphor in Diazaphospholen beobachtet^[15].

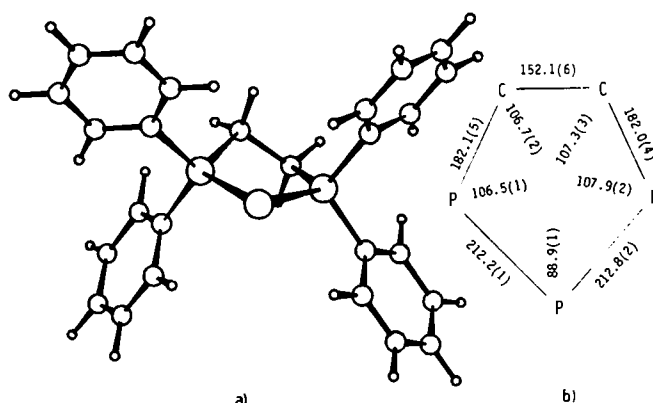


Fig. 1. a) Struktur des Kations in 2·2CH₂Cl₂; monoklin, Raumgruppe P₂₁. *a* = 1165.5(2), *b* = 1317.4(3), *c* = 1098.2(6) pm, α = 100.38(2), β = 98.55(3), γ = 68.20(20)°, *Z* = 2, ρ_{calc} = 1.47 g cm⁻³. 4091 unabhängige Reflexe (R_{int} , $F^2 \geq 2.0 \sigma(F^2)$), $2\theta \leq 50^\circ$), *R* = 0.042, *R*_w = 0.040. - b) Bindungslängen [pm] und -winkel [°] im Triphospholanring.

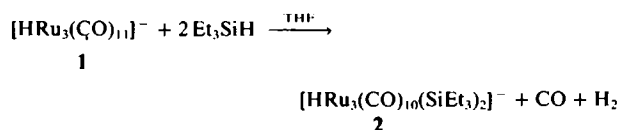
Eingegangen am 10. August 1981 [Z 974]

- [1] a) S. F. Spangenberg, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 1006; b) C. B. Lindahl, W. L. Jolly, *ibid.* **3** (1964) 1634; M. Baudler, G. Wetter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **329** (1964) 3; c) W. Malisch, R. Alsmann, *Angew. Chem.* **88** (1976) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 769.
- [2] a) A. Schmidpeter, F. Zwaschka, *Angew. Chem.* **89** (1977) 747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 704; b) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, unveröffentlicht; c) D. Weber, G. Heckmann, E. Fluck, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 81; d) D. Weber, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **424** (1976) 103.
- [3] M. Baudler, J. Vesper, H. Sandmann, *Z. Naturforsch.* **B27** (1972) 1007.
- [4] J. Emsley, D. Hall: *The Chemistry of Phosphorus*, Harper and Row, London 1976, S. 458.
- [5] P. Friedrich, G. Huttner, J. Luber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1558, und zit. Lit.

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

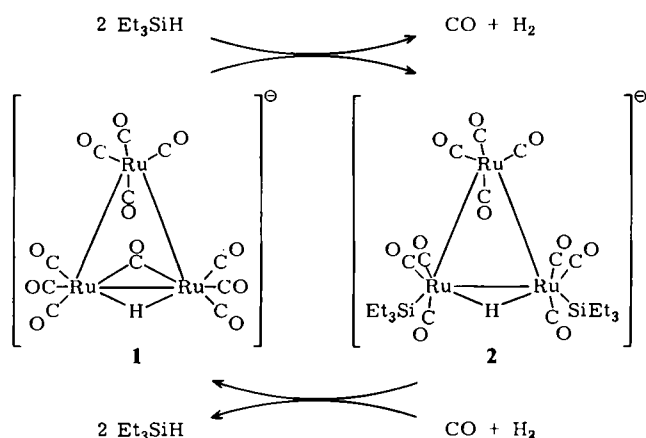
verstärkt Beachtung gefunden^[1]. Für das Verständnis der katalytischen Vorgänge ist die Aktivierung des Silanmoleküls von entscheidender Bedeutung.

Bei der Umsetzung von Triethylsilan mit dem Clusteranion **1** in Tetrahydrofuran (THF) entsteht glatt das neue Clusteranion **2**; nach der gaschromatographischen Analyse werden dabei CO und H₂ freigesetzt.

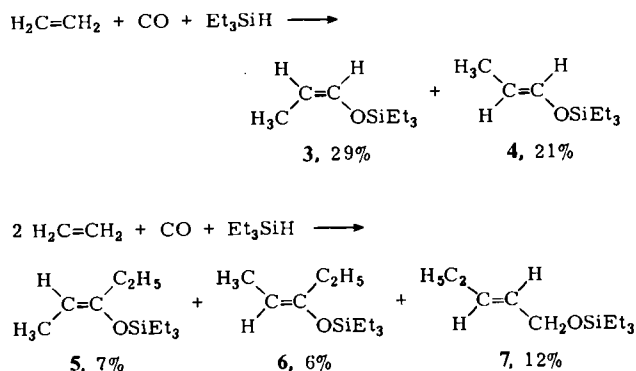


Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur annähernd quantitativ. Das Anion **2** kann als Bis(triphenylphosphorandiy)l ammonium-Salz $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ (wenig luftempfindliche, rote Kristalle) isoliert werden. Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Leitfähigkeitsmessungen sind mit der Formel in Einklang. IR- und NMR-Daten [¹H (CD₃COCD₃, -75 °C): δ = 7.64 (m, 30H), 0.98 (m, 30H), -18.46 (s, 1H); ¹³C, ²⁹Si] legen nahe, daß **2** ein gleichschenkliges Ru₃-Dreieck mit einer Hydridbrücke und je einer Silylgruppe an den Brückenkopfatomen enthält.

Mit CO und H₂ unter Druck läßt sich **2** unter Umkehrung der Bildung in **1** umwandeln, das bei Druckminderung mit dem freigesetzten Et₃SiH erneut zu **2** reagiert.



Dieses Gleichgewicht ist offenbar für die katalytische Wirkung der Clusteranionen **1** und **2** entscheidend: Sie katalysieren in THF unter milden Bedingungen die Reaktion von Ethylen, CO und Triethylsilan zu den ungesättigten Silylethern **3-7**.



Die Reaktionslösung enthält – unabhängig davon, ob **1** oder **2** zugesetzt wurde – stets eine Mischung von **1** und **2**, die auch in weiteren Ansätzen katalytisch aktiv bleibt.

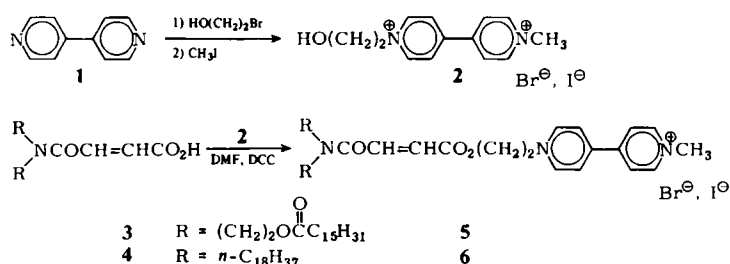
Eingegangen am 3. Juni 1981 [Z 972]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 71

[1] S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* 91 (1979) 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 837.

Chemisch unsymmetrische, polymerisierte Tensid-Vesikeln: Herstellung und mögliche Verwendung bei der künstlichen Photosynthese**

Von *Pietro Tundo, Kazue Kurihara, Donald J. Kippenberger, Mario Politi und Janos H. Fendler**

Wir berichten über die Synthese der ersten chemisch unsymmetrischen^[1a], redoxaktiven^[1b], polymeren^[2] Tensid-Vesikeln. Durch Beschallung von **5** und **6** hergestellte Vesikeln wurden elektronenmikroskopisch, durch ¹H-NMR-Spektroskopie und durch Substrateinschluß^[3] charakterisiert; Die Vesikelkomponenten polymerisieren thermisch – in Gegenwart von Azobisisobutyronitril (AIBN) – oder bei Bestrahlung nur langsam; eine Copolymerisation gelingt jedoch glatt, wenn Acrylonitril zugesetzt wird. Der Polymerisationsverlauf konnte ¹H-NMR-spektroskopisch (200 MHz) anhand des Verschwindens des Signals der Vinylprotonen von Tensid und Acrylonitril verfolgt werden. Die copolymerisierten Vesikeln sind selbst in 25proz. wäßrigem Ethanol stabil. Werden sie mit Iminodiethanol (X in Schema 1) umgesetzt, so entstehen chemisch unsymmetrische Vesikeln.



Photoanregung von Tris(2,2'-bipyridin)rutheniumperchlorat, das an der Außenseite der unsymmetrischen Vesikeln aus **5** haftet, führt zu einem Elektronentransfer vom Ru(bpy)₃²⁺ durch die Doppelschicht, wobei eine langlebige reduzierte Form des Methylviologens (MV) gebildet wird^[4]; dieser Befund ist für eine – der Photosynthese analoge – Energieumwandlung von Interesse^[5].

Arbeitsvorschrift

2: 25 mmol **1** werden bei 85 °C innerhalb 12 h in 60 mL Dimethylformamid (DMF) mit 10 mmol 2-Bromethanol umgesetzt. Das ungelöste disubstituierte Derivat wird abfiltriert, und das Filtrat wird mit Diethylether versetzt, wobei 77% des monoalkylierten Bipyridiniumbromids erhalten werden (Fp = 195–197 °C, EtOH/Et₂O); 10 mmol davon werden in 50 mL DMF zu einem großen Überschuß

[*] Prof. Dr. J. H. Fendler, Dr. P. Tundo, Dr. K. Kurihara, D. J. Kippenberger, M. Politi
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, Texas 77843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy unterstützt.