

- [6] H. Bader, H. Ringsdorf, B. Schmidt, *Angew. Makromol. Chem.* 123/124 (1984) 457.
 [7] M. Emmelius, L. Gros, G. Höppler, H. Ringsdorf, B. Schmidt, unveröffentlicht.
 [8] T. Matsushita, E. K. Ryu, C. I. Hong, M. Mac Coss, *Cancer Res.* 41 (1981) 2707.
 [9] T. H. Cronin, US-Pat. 4034040 (5. 7. 1977).
 [10] D. Day, H. Ringsdorf, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 16 (1978) 205.

Elektrochemische Oxidation von Anthracen und 9,9'-Bianthryl zum Di- bzw. Tetrakation**

Von Michael Dietrich, John Mortensen und Jürgen Heinze*

Die elektrochemische Reduktion unsubstituierter Arene zu stabilen hochgeladenen Anionen wurde vor kurzem erstmals beschrieben^[1]. So gelang unter anderem der elektrochemische Nachweis des Tetraanions von 9,9'-Bianthryl 1 und des Hexaanions von Decacyclen. Bereits zuvor hatten Müllen et al. unabhängig^[2] 1 sowie eine Reihe von Annulenderivaten durch Alkalimetalle in ihre Tetraanionen überführt und anhand von NMR-spektroskopischen Befunden neue Anwendungen der Hückelschen 4n+2-Regel für solche hochgeladenen Perimetersysteme gefunden.

Entsprechende Tetrakationen konnten bisher weder durch chemische noch durch elektrochemische Oxidation erhalten werden. Die hochgeladenen Kationen reagieren leicht mit nucleophilen Verunreinigungen oder meist mit dem nucleophilen Lösungsmittel; es kommt daher noch mehr auf die richtige Wahl und die Reinigung des Lösungsmittels an als bei der kathodischen Reduktion. 1979 beschrieben Tinker und Bard^[3] die anodische Oxidation von Thianthren und anderen Arenen in flüssigem SO₂ und konnten zeigen, daß dieses Lösungsmittel aufgrund seiner geringen Nucleophilie hervorragend zur Erzeugung reaktiver Kationen geeignet ist.

Mit einer optimierten Probenvorbereitung (Reinigung von SO₂ mit Al₂O₃)^[1,4] gelang es nun, das extrem reaktive Dikation von Anthracen 2^[5] sowie erstmals das Tetrakation von 1 in flüssigem SO₂ anodisch zu erzeugen und cyclovoltammetrisch zu charakterisieren.

Alle Messungen wurden in SO₂/Bu₄NPF₆ mit einer Pt-Elektrode durchgeführt. Die Potentiale wurden gegen eine Ferrocen-Referenz geeicht und dann auf Potentiale vs. Ag/AgCl im wässrigen Medium umgerechnet.

Wegen der hohen Reaktivität von 2⁺ sind bisher bei Vorschubgeschwindigkeiten von 100 mV/s und -70°C nur quasireversible Voltammogramme des 2/2⁺-Redoxpaars beobachtet worden. Aus den Spitzstromverhältnissen wurde eine mittlere Lebensdauer des Kations von 0.5 s abgeleitet^[7].

Abbildung 1 zeigt das Voltammogramm der Oxidation von 2 bei -50°C. Man erkennt zwei gut ausgebildete reversible Stufen, die mit $\Delta E^0 = 770$ mV (-50°C) eine Semichinonbildungskonstante von $2.48 \cdot 10^{17}$ ergeben. Die Spitzstromverhältnisse belegen für das Radikalkation eine Lebensdauer, die weit über die Meßzeitskala der Cyclovoltammetrie hinausreicht; im Falle des Dikations wurde die mittlere Lebensdauer unter den experimentellen Bedingungen auf ca. 10 s abgeschätzt. Die extrem hohe Reaktivität des Dikations wird durch die Beobachtung dokumentiert, daß in SO₂, das mit P₂O₅ gereinigt worden war, 2²⁺ immer durch irreversible Folgereaktionen abreagiert. Auf-

fällig ist, daß die Gesamtstufenhöhe der Dikationenbildung etwas kleiner ist als die der Monokationenbildung; das zeigt eine reversible Dimerisierung ($K \approx 50$ mol/s) des Radikalkations mit dem Substrat an, wie sie auch bei Pyren und anderen Arenen gefunden wird^[1].

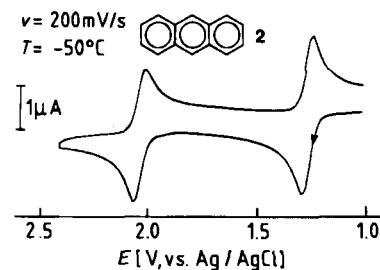


Abb. 1. Cyclovoltammogramm der Oxidation von 2 in SO₂ (Arbeitselektrode: Pt).

Die Oxidation von 1 in vier reversiblen Redoxschritten (Abb. 2) führt zum nach unserer Kenntnis ersten Tetrakation eines unsubstituierten Arens^[6]. Da auf der Anionenseite ebenfalls vier Elektronen übertragen werden können, ist 1 prinzipiell ein achtstufiges Redoxsystem. Der Standardpotentialabstand ($E_1^0 = 1.267$; $E_2^0 = 1.482$; $E_3^0 = 2.170$; $E_4^0 = 2.348$ V vs. Ag/AgCl) zwischen der ersten und vierten Redoxstufe von 1 beträgt bei -50°C 1.080 V. Dies korreliert sehr gut mit dem Wert von 1.070 V, der sich bei der Reduktion von 1 in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Na⁺/[15]Krone-5 ergibt. Die effektiven Ionenradien der jeweiligen Gegenionen PF₆⁻ und Na⁺/[15]Krone-5 sind mit 3.5 und 3.6 Å (senkrecht zur Molekülebene) sehr ähnlich, so daß man auf gleichwertige elektrostatische Abschirmungseinflüsse (Ionenpaareffekte) im positiv und negativ geladenen Redoxsystem schließen kann.

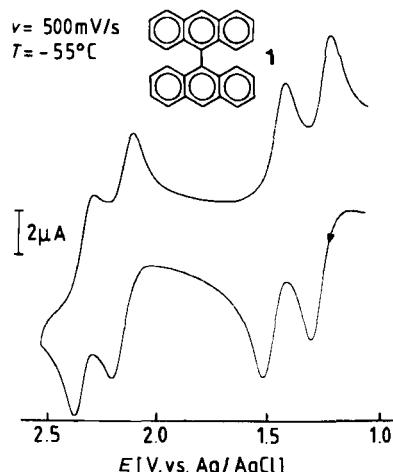


Abb. 2. Cyclovoltammogramm der Oxidation von 1 in SO₂ (Arbeitselektrode: Pt).

Die Lebensdauer des elektrochemisch erzeugten Tetrakations 1⁴⁺ liegt unter den experimentellen Bedingungen bei etwa 1 s. Wir vermuten, daß Spuren nucleophiler Verunreinigungen wie F⁻ Folgereaktionen auslösen.

Eingegangen am 25. Januar,
in veränderter Fassung am 4. März 1985 [Z 1147]

CAS-Registry-Nummern:
 1: 1055-23-8; 2: 120-12-7.

[1] J. Mortensen, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* 175 (1984) 333; J. Heinze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 831.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Heinze, M. Dietrich, Dr. J. Mortensen
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [2] W. Huber, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 699; W. Huber, K. Müllen, O. Wennerström, *Angew. Chem.* 92 (1980) 636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 624; K. Müllen, W. Huber, T. Meul, N. Nakagawa, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5404.
- [3] L. A. Tinker, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2316.
- [4] M. Dietrich, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1985.
- [5] Die chemische Oxidation von 2 zu 2^{2+} in SO_2ClF mit SbF_5 wird mehrfach beschrieben [6]; H. Kiese, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1952. Allerdings sind die zum Strukturbeweis vorgelegten NMR-spektroskopischen Befunde im Vergleich zu den eindeutig bewiesenen Daten für das Dianion von 2 [1] nicht voll überzeugend. Es fällt unter anderem auf, daß die gemessenen chemischen ^1H -NMR-Verschiebungen entgegen den Erwartungen denen der neutralen Spezies sehr ähnlich sind. Eine weitere Diskrepanz resultiert daraus, daß 2^{2+} in SO_2ClF bei 0°C stabil sein soll, während die elektrochemischen Messungen in hochreinem SO_2 bei -50°C eine Lebensdauer im Sekundenbereich anzeigen.
- [6] D. M. Brouwer, J. A. van Doorn, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 91 (1972) 1110; G. A. Olah, D. A. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4086; K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1376; G. K. S. Prakash, T. N. Rawdah, G. A. Olah, *Angew. Chem.* 95 (1983) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 390.
- [7] L. Byrd, L. L. Miller, D. Pletcher, *Tetrahedron Lett.* 24 (1972) 2419; J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 323; O. Hammerich, V. D. Parker, *ibid.* 96 (1974) 4289.
- [8] Da in 1 zwei Anthrylgruppen in 9,9'-Stellung verknüpft sind, kann man 1^{4+} formal auch als ein zweifaches Dikation ansehen. Das setzt aber voraus, daß die beiden geladenen Anthrylgruppen nicht miteinander wechselwirken, eine Annahme, die durch die experimentellen Befunde nicht gestützt wird. Je nach Typ der Gegenionen, die die Ladungsabschirmung in den Anthrylresten prägen, erreichen die elektronischen Wechselwirkungsenergien in $1^{4-}/1^{4+}$ [1] Werte bis 0.6 eV.

Über die absolute Konfiguration der (+)-Weinsäure

Von Hartmuth Buding, Bertold Deppisch, Hans Musso* und Günther Snatzke

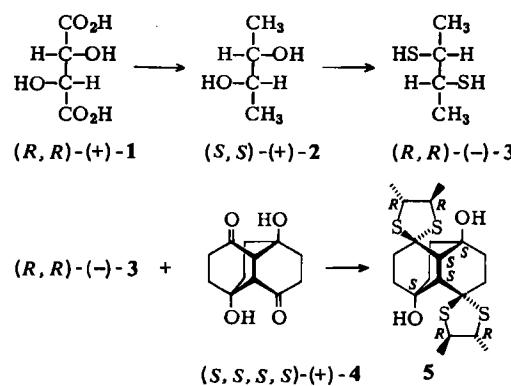
Die absolute Konfiguration der (+)-Weinsäure 1 aus Traubensaft wurde 1951 von Bijvoet et al.^[1] am Rubidiumsalz durch anomale Dispersion der K_a -Röntgenstrahlung des Zirconiums bestimmt. Dieses Ergebnis ist 1972 von Tanaka et al.^[2] angezweifelt worden. Daraufhin hat Dunitz^[3] das Problem bereinigt. Es gibt inzwischen neue Strukturbestimmungen an Tartraten^[4] und unabhängige Beweise dafür, daß man makroskopische Kristallformen mit der Chiralität darin enthaltener Moleküle röntgenographisch verknüpfen kann^[5]. Nach Prelog et al.^[6] ist jede weitere Bestätigung der Bijvoet-Methode zu begrüßen. Wir berichten deshalb über Beobachtungen, aus denen sich unbeabsichtigt die (*R,R*)-Konfiguration der (+)-Weinsäure 1 ergibt.

Durch Reduktion der Carboxygruppen von (+)-1 auf bekanntem Wege^[7] wurde (+)-2,3-Butandiol 2 erhalten, das nach Corey und Mitra^[8] in (-)-2,3-Butandithiol 3 überführt wurde. Mit diesem konnte aus dem racemischen Diketon 4 ein Gemisch diastereomerer Bisdiethioacetale erhalten werden, dessen bei der Chromatographie langsamer wandernde Komponente 5 der Strukturanalyse nach Bijvoet unterworfen wurde. Das Ergebnis ist in Formel 5 wiedergegeben^[9]. Danach haben die Chiralitätszentren von (-)-3 die (*R,R*)-Konfiguration. Da bei dessen Bildung aus (+)-2 Walden-Umkehr eintreten muß, ist (+)-2 (*S,S*)-konfiguriert, und das Ausgangsmaterial ist demnach (*R,R*)-(+)-1.

[*] Prof. Dr. H. Musso, Dr. H. Buding
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Wilstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Prof. Dr. B. Deppisch
Institut für Kristallographie der Universität
D-7500 Karlsruhe

Prof. Dr. G. Snatzke
Abteilung für Chemie, Lehrstuhl für Strukturchemie der Universität
D-4630 Bochum 1



Unabhängig davon ergibt sich aus dem negativen Cottont-Effekt des aus 5 durch Hydrolyse erhaltenen Diketons (+)-4 für das Grundgerüst des Tricyclus ebenfalls die (*S,S,S,S*)-Konfiguration^[9]. Die (*R,R*)-Konfiguration von (+)-1 und die (*S,S,S,S*)-Konfiguration von (+)-4 wurden hier durch die Strukturbestimmung von 5 verknüpft; somit wird (*R,R*)-(+)-1 über die optische Aktivität von (*S,S,S,S*)-4 bestätigt.

Eingegangen am 21. Januar 1985 [Z 1181]

- [1] J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, *Nature (London)* 168 (1951) 271.
- [2] J. Tanaka, F. Ogura, M. Kuritani, M. Nakagawa, *Chimia* 26 (1972) 471; N. Sakabe, K. Sakabe, K. Ozeki-Minakata, J. Tanaka, *Acta Crystallogr. B28* (1972) 3441; J. Tanaka, C. Katayama, F. Ogura, H. Tatemitsu, M. Nakagawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 21; J. Tanaka, K. Ozeki-Minakata, F. Ogura, M. Nakagawa, *Nature Phys. Sci.* 241 (1973) 22.
- [3] J. D. Dunitz: *Methods of Crystal Structure Analysis*, Cornell University Press, Ithaca 1979, S. 143ff.
- [4] L. Bohatý, R. Fröhlich, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 164 (1983) 261, 291.
- [5] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2075; 105 (1983) 6615.
- [6] V. Prelog, D. Bedeković, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 2285, insbesondere S. 2292, 2293.
- [7] J. J. Plattner, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1758.
- [8] E. J. Corey, R. B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 2938.
- [9] Präparative, experimentelle und theoretische Einzelheiten: H. Musso et al., *Chem. Ber.*, im Druck.

Synthese, Struktur und Ligandenbewegungen von $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OCH}_3)_3](\eta^4\text{-2,4-dimethyl-1,3-pentadien})$, einem Komplex mit C-H-Cr-Brücke**

Von Günther Michael, Jürgen Kaub und Cornelius G. Kreiter*

Organoübergangsmetall-Komplexe, die neben σ - oder π -Bindungen 3z2e-Bindungen zwischen einer C-H-Einheit des Liganden und dem Zentralmetall aufweisen^[1], zeigen modellhaft den Angriff eines koordinativ ungesättigten Komplexfragments auf eine C-H-Bindung. Diese Komplexe leisten einen entscheidenden Beitrag zum Verständnis der Aktivierung von C-H-Bindungen durch Übergangselemente.

Die photochemische Umsetzung des Chrom-Komplexes 1 mit 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien 2 in *n*-Pentan bei 203 K ergibt nicht wie die von 1 mit anderen 1,3-Dienen einen

[*] Prof. Dr. C. G. Kreiter, Dipl.-Chem. G. Michael, Dipl.-Chem. J. Kaub
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Gehinderte Ligandenbewegungen in Übergangsmetallkomplexen, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 26. Mitteilung: G. Michael, J. Kaub, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.*, im Druck.