

- [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 SO₂ClF mit SbF₅ 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 SO₂ClF bei 0°C stabil sein soll, während die elektrochemischen Messungen in hochreinem SO₂ 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.

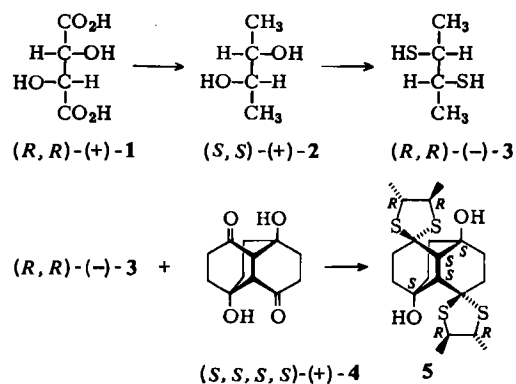
Über die absolute Konfiguration der (+)-Weinsäure

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_α-Röntgenstrahlung des Zirkoniums 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 Bisdithioacetale erhalten werden, dessen bei der Chromatographie langsam 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-Willstätter-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 I



Unabhängig davon ergibt sich aus dem negativen Cotton-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. B* 28 (1972) 3441; J. Tanaka, C. Katayama, F. Ogura, H. Tatsumitsu, 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. 143 ff.
- [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 [Cr(CO)₂(P(OCH₃)₃)(η⁴-2,4-dimethyl-1,3-pentadien)], einem Komplex mit C-H-Cr-Brücke**

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

Organübergangsmetall-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.