

unterschiedlichen Ionenradien von  $\text{Pd}^{\text{II}}$  und  $\text{Pt}^{\text{II}}$ <sup>[7, 10]</sup> spiegeln sich in den M-S-Bindungslängen wider: Pd-S: 2.3114(14), 2.3067(15) Å und Pt-S: 2.2980(25), 2.2948(24) Å. Die Wechselwirkung zwischen den übrigen Schwefel-Donoratomen S1 und S1' und dem Metallzentrum  $\text{M}^{\text{II}}$  ist nur schwach, wie die großen Abstände beweisen: Pd-S 3.2730(17) Å und Pt-S 3.380(3) Å. Interessanterweise weichen in diesen Komplexen die Winkel S-M-S deutlich von 90° ab, während sie in den entsprechenden (nahezu) oktaedrischen  $\text{Ni}^{\text{II}}$ - und  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Verbindungen fast 90° betragen<sup>[2]</sup>.

Diese Ergebnisse bestätigen, daß der koordinativ ambivalente Hexathia-Makrocyclen **1** quadratisch-planar koordiniert sein kann, wenn er an ein großes  $d^8$ -Metallzentrum gebunden ist. Es liegt nahe, daß auch die Koordination von **2** an solche Metallionen zu quadratisch-planaren Komplexen des Typs  $[\text{M}(\text{2})_2]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ) und  $[\text{M}(\text{2})_2]^0$  ( $\text{M} = \text{Rh}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{I}}$ ) mit schwachen axialen Metall-Schwefel-Wechselwirkungen führen könnte<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 28. Oktober,  
veränderte Fassung am 10. Dezember 1985 [Z 1510]

- [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press 1984, S. 1497; R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.  
[11] Analoge  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplexe mit dreizähligen N-Donor-Makrocyclen siehe K. Wieghardt, M. Köppen, W. Swiridoff, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1869.  
[12] P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. M. Doesbury, T. E. M. van den Hark, P. A. J. Prick, J. H. Noordik, G. Beurskens, R. O. Gould, V. Parthasarathai: *D.I.R.D.I.F., Applications of Direct Methods to Difference Structure Factors*, University of Nijmegen 1983.  
[13] G. M. Sheldrick: *SHELX76. Program for Crystal Structure Refinement*, University of Cambridge 1976.

## Synthese und Struktur des $\text{Co}_3\text{Ti}_2$ -Komplexes $[\{\mu_3\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOC}\}]_2[\{\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}\}]$ ; CO-Reduktion unter Nutzung zweier verschiedener Metallzentren

Von Sandro Gambarotta, Sergio Stella, Carlo Floriani\*,  
 Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Die Triebkraft der CO-Reduktion durch frühe Übergangsmetalle ist die Bildung einer Metall-Sauerstoff-Bindung. Beispielsweise wird CO mit  $\text{ZrH}$ -Komplexen zu Methanol, Formaldehyd und  $\text{C}_2$ -Verbindungen reduziert<sup>[1]</sup>. Eine reduktive Kupplung von CO findet bei der Umsetzung von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2]$  mit  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrN}_2]_2\text{N}_2$  statt<sup>[2]</sup>.

Andere Carbonylmetallverbindungen reagieren mit Metallkomplexen, deren Zentralatom eine hohe Sauerstoffaffinität hat und in einem niedrigen Oxidationszustand ist, unter Elektronenübertragung vom sauerstoffaffinen Metallzentrum zum Metallatom des Carbonylkomplexes; dabei wird die Acidität des sauerstoffaffinen Metallzentrums erhöht, was den Angriff des Carbonylsauerstoffatoms erleichtert<sup>[3]</sup>. Auf diese Weise wurden zum Beispiel die beiden Dimetallverbindungen  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb-OC-Co}(\text{CO})_3]^{[4]}$  und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{thf})\text{Ti-OC-Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]^{[5]}$  erhalten. Diese Reaktionen sind keine echten CO-Reduktionen, denn es entsteht lediglich das Fragment  $\text{>C-O-M}$  ( $\text{M}$ =frühes Übergangsmetall); weitere Beispiele sind die Umsetzungen von  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{V}]^{[6]}$  und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]^{[7]}$  mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , wobei die Komplexe  $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-M}]$  resultieren. Ist  $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ , so sind entsprechende Cyclopentadienyl-Derivate schon länger bekannt, doch wurden sie durch Metathese von  $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLiS}_n]$  mit  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2]$  oder durch Reaktion von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2]$  mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  hergestellt<sup>[8]</sup>.

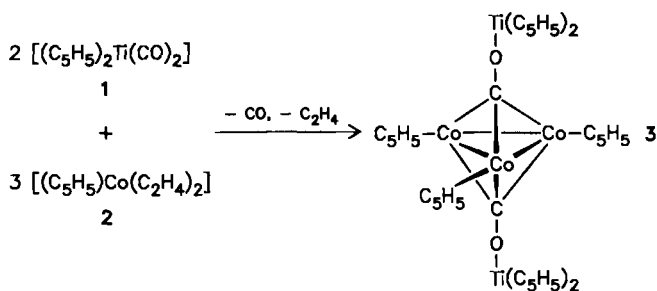
Wir berichten hier über die Reduktion eines CO- zu einem  $\text{>C-O-}$ -Liganden; dabei fungiert ein  $\text{Ti}^{\text{II}}$ -Komplex als Einelektronen-Reduktionsmittel: Wird eine äquimolare Lösung des Titankomplexes **1** und des Cobaltkomplexes **2**<sup>[9]</sup> einige Minuten in Toluol auf 50°C erwärmt und dann einen Tag bei Raumtemperatur aufbewahrt, kristallisiert direkt der luftempfindliche  $\text{Co}_3\text{Ti}_2$ -Komplex **3** (Ausbeute ca. 55%).

[\*] Prof. Dr. C. Floriani (\*), Dr. S. Gambarotta, S. Stella  
 Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale,  
 Università di Pisa  
 I-56100 Pisa (Italien)

Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Guastini  
 Istituto di Strutturistica Chimica, Centro di Studio  
 per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR,  
 Università di Parma  
 I-43100 Parma (Italien)

[\*] Neue Adresse:  
 Chemistry Department, Columbia University  
 Havemeyer Hall Box 307, New York, NY 10027 (USA)

- [1] G. A. Melson (Hrsg.): *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York 1979.  
 [2] a) D. S. C. Black, I. A. McLean, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3961; b) Aust. J. Chem. 24 (1971) 1401; E. J. Hintsa, J. R. Hartman, S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3739; J. R. Hartman, E. J. Hintsa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 386.  
 [3] W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson, R. S. Glass, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 266.  
 [4] P. W. R. Corfield, C. Ceccarelli, M. D. Glick, I. W.-Y. Moy, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2399.  
 [5] R. O. Gould, A. J. Lavery, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1492.  
 [6] Zum Beispiel Koordination von  $\text{S}_2\text{P}_2$  an  $\text{Pt}^{\text{II}}$ : E. P. Kyba, C. N. Clubb, S. B. Larson, V. J. Schueler, R. E. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2141.  
 [7] S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* 81 (1981) 365.  
 [8] Herstellung von **2** [3] und **1**: Eine Lösung von Bis(2-mercaptoethyl)sulfid (17.5 g, 0.114 mol) und Benzyltrimethylammoniummethoxid (200 mL einer 40proz. Lösung in Methanol, Fa. Aldrich) in 250 mL Methanol sowie eine Lösung von 1,2-Dichlorethan (11.3 g, 0.114 mol) in 450 mL Methanol werden unter Rühren und unter  $\text{N}_2$  gleichzeitig in 4 h in 300 mL siedendes Methanol getropft. Anschließend erhitzt man 1 h unter Rückfluß und kühlt ab. Das ausgefallene Benzyltrimethylammoniumchlorid wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Die vereinigten Methanol-Lösungen werden im Vakuum vom Solvens befreit; der Rückstand wird mit Diethylether extrahiert (3 × 100 mL). Die etherische Lösung von **2** wird zur Trockne eingedampft. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt über Säulenchromatographie an Silicagel (60–120 mesh), Laufmittel: Hexan/Ethylacetat (9:1, v/v). **2** kann aus Dichlormethan/Ethanol (4:1, v/v) umkristallisiert werden. Typische Ausbeute: 1.0 g (2.4%);  $\text{Fp} = 84^\circ\text{C}$ . – Das 2+2-Kondensationsprodukt **1** wird aus dem Rückstand der Etherextraktion mit heißem Dichlormethan (3 × 200 mL) herausgelöst. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird **1** aus Dichlormethan/Diethylether (4:1, v/v) umkristallisiert. Ausbeute: 6.5 g (32%);  $\text{MS: } m/z$  360 ( $\text{M}^+$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 80 MHz):  $\delta = 2.81$  (s,  $\text{CH}_2$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2900, 1415, 1298, 1192, 1145, 840, 712, 681, 659, 660 \text{ cm}^{-1}$ .  
 [9]  $[\text{Pd}(\text{I})][\text{BPh}_4]_2$ , monoklin,  $P2_1/c$ ;  $a = 12.913(4)$ ,  $b = 12.092(4)$ ,  $c = 17.436(7)$  Å,  $\beta = 108.496(22)^\circ$ ;  $V = 2582 \text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.422 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ; 4598 gemessene Reflexe (bis  $\theta = 25^\circ$ ), Verfeinerung: 3602 Reflexe mit  $F \geq 3.0\sigma(F)$ ;  $R = 0.0541$ ,  $R_w = 0.0567$  (158 Parameter);  $[\text{Pt}(\text{I})][\text{BPh}_4]_2$ , monoklin,  $P2_1/c$ ;  $a = 12.982(9)$ ,  $b = 12.063(8)$ ,  $c = 17.487(15)$  Å,  $\beta = 108.46(5)^\circ$ ;  $V = 2598 \text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.527 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ; 3306 gemessene Reflexe (bis  $\theta = 22^\circ$ ), Verfeinerung: 2340 Reflexe mit  $F \geq 2.5\sigma(F)$ ;  $R = 0.0395$ ,  $R_w = 0.0429$  (158 Parameter). – Bei  $[\text{Pt}(\text{I})][\text{BPh}_4]_2$  sind die Reflexe  $k+l = 2n$  stark verglichen mit  $k+l = 2n+1$ , das heißt, das Metallatom befindet sich auf einer speziellen Lage. Zur Strukturklärung diente das DIRDIF-System [12]. Da beide Komplexe isostrukturell sind, war es möglich, die bereits verfeinerten Werte der Pt-Struktur als Anfangskoordinaten für die Verfeinerung der Pd-Struktur einzusetzen. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet und während der Verfeinerung konstant gehalten [13]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1LW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.



Die Ti-Atome in 3 haben die Oxidationszahl 3 ( $\mu_{eff} = 1.85$  BM bei 293 K pro Titanzentrum). Das IR-Spektrum zeigt eine breite und starke CO-Bande bei  $\tilde{\nu} = 1300$   $cm^{-1}$ . Die Struktur von 3 (Abb. 1)<sup>[10]</sup> besteht im Zentrum

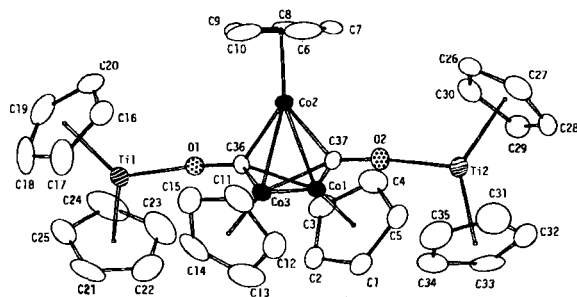


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall [10]. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1-Co2 2.404(2), Co1-Co3 2.385(2), Co2-Co3 2.401(2), Co1-C36 1.88(1), Co1-C37 1.87(1), Co2-C36 1.91(1), Co2-C37 1.89(1), Co3-C36 1.87(1), Co3-C37 1.88(1), Ti1-O1 1.89(1), Ti2-O2 1.91(1), O1-C36 1.30(2), O2-C37 1.29(2), Co2-Co1-Co3 60.2(1), Co1-Co2-Co3 59.5(1), Co1-Co3-Co2 60.3(1), Ti1-O1-C36 164.6(8), Ti2-O2-C37 160.2(8).

aus einem gleichseitigen Dreieck von Co-Atomen, von denen jedes von einem  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Liganden koordiniert ist; die Ebenen dieser Liganden stehen fast senkrecht zu der von Co<sub>3</sub> (Diederwinkel zwischen 87.9(3) und 89.5(4)°. Beide Seiten des Co<sub>3</sub>-Dreiecks sind jeweils von einer (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiOC-Gruppe überdacht, und die C-O-Bindungen stehen nahezu senkrecht zur Co<sub>3</sub>-Ebene (89.1(1)°). Die Co-C- und Ti-O-Bindungen sind fast genauso lang wie in [Co<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>3</sub>-C-O-MX(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>[8]</sup>. Der C-O-Abstand (ca. 1.30 Å) spricht, wie erwartet, für reduziertes Kohlenmonoxid, und die großen C-O-Ti-Winkel (164.6(8) und 160.2(8)°) deuten auf eine partielle Doppelbindung zwischen Titan und Sauerstoff hin. Der Ti-O-Streckschwingung kann im IR-Spektrum eine starke Bande bei  $\tilde{\nu} = 795$   $cm^{-1}$  zugeordnet werden. Die Bindungslängen im [Co<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]-Fragment ähneln den entsprechenden in den Komplexen [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>[11]</sup>, [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CMe)(μ<sub>3</sub>-CCo<sub>2</sub>Me)]<sup>[12]</sup> und [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>[13]</sup>. Der Komplex 3 kann als Zweielektronen-Reduktionsprodukt von [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>] betrachtet werden<sup>[11,14]</sup>.

Eingegangen am 15. Oktober 1985 [Z 1498]

- [1] P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 121; S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1690; G. Erker, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 103.
- [2] D. H. Berry, E. J. Bercaw, A. J. Jircitano, K. B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4712; C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 3 (1984) 504.
- [3] C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 219; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
- [4] T. D. Tilley, R. A. Andersen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 985; *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1772; J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 432.

- [5] J. S. Merola, R. A. Gentile, G. B. Ansell, M. A. Modrick, S. Zentz, *Organometallics* 1 (1982) 1731.
- [6] J. Martin, C. Moise, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) C55; C. Moise, J. F. Reynoud, J. C. Leblanc, R. Broussier, *ibid.* 240 (1982) C15.
- [7] G. Fochi, C. Floriani, unveröffentlicht.
- [8] G. Schmid, V. Batzel, B. Stutte, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 67; B. Stutte, G. Schmid, *ibid.* 155 (1978) 203; G. Schmid, B. Stutte, R. Boese, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1239, 1603.
- [9] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- [10] Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 13.783(3)$ ,  $b = 12.871(3)$ ,  $c = 12.355(3)$  Å,  $\alpha = 102.05(2)$ ,  $\beta = 108.55(2)$ ,  $\gamma = 69.50(2)^\circ$ ;  $V = 1934.6(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{calc} = 1.50$  g cm<sup>-3</sup>;  $F(000) = 896$ ,  $\lambda(MoK\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu(MoK\alpha) = 16.85$  cm<sup>-1</sup>. Die Struktur wurde mit dem Programm MULTAN gelöst und anisotrop für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert (mit Ausnahme der Toluol-C-Atome, da Toluol auf zwei Lagen fehlgeordnet war). H-Atome auf berechneten Positionen für die endgültige Verfeinerung ( $U_{iso} = 0.100$  Å<sup>2</sup>). 3683 unabhängige Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ) bei Raumtemperatur ( $6^\circ < 2\theta < 47^\circ$ ),  $R = 0.068$ . Intensitäten absorptionskorrigiert. Weitere Einzelheiten können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [11] F. A. Cotton, J. D. Jamerson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1273; W. I. Bailey, F. A. Cotton, J. D. Jamerson, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3131.
- [12] H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, K. Aoki, *Chem. Lett.* 1979, 1041.
- [13] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Organomet. Chem.* 296 (1985) C6.
- [14] R. B. King, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 2227; K. P. C. Vollhardt, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) 283; W. S. Lee, H. H. Brintzinger, *ibid.* 127 (1977) 87.

## Dünnschichtchromatographische Trennung stereoisomerer Dipeptide

Von Kurt Günther\*, Jürgen Martens und Maren Schickedanz

Die direkte Enantiomerentrennung von D,L-Aminosäuren durch Ligandenaustausch auf DC-Platten wurde von uns entwickelt<sup>[1-4]</sup>. Damit steht eine schnelle, apparativ einfache Analysenmethode<sup>[5]</sup> zur Verfügung, die auch die Bestimmung des jeweiligen Antipoden im Spurenbereich<sup>[3,4]</sup> ermöglicht. Die benötigten DC-Platten sind seit kurzem kommerziell erhältlich<sup>[6]</sup>.

Die dünn-schichtchromatographische Trennung diastereomerer Dipeptide ist bekannt<sup>[7,8]</sup>. Trennungen enantiomerer Dipeptide durch Dünnschichtchromatographie sind nach unserer Kenntnis nicht beschrieben worden.

Lindner et al.<sup>[9]</sup> gelang die HPLC-Trennung von enantiomeren Dipeptiden nach Dansylierung. Zur gaschromatographischen Bestimmung von Aminosäure-Enantiomeren in Proteinen und Peptiden müssen diese vorher sauer gespalten werden<sup>[10]</sup>. Stereoisomere Dipeptide kann man gaschromatographisch auch trennen, indem man die Probe zuerst verestert und anschließend perfluoracyliert<sup>[11]</sup>. Eine direkte Enantiomerentrennung durch Gaschromatographie ist bei Dipeptiden unmöglich. Sowohl bei der Derivatisierung als auch bei der Hydrolyse besteht erfahrungsgemäß die Gefahr einer Racemisierung. Folglich ist eine direkte Analysenmethode diesen Verfahren vorzuziehen.

Erstmalig ist nun die direkte Trennung enantiomerer und diastereomerer Dipeptide gelungen. Eine Derivatisierung ist dabei überflüssig. Abbildung 1 zeigt typische Trennbeispiele enantiomerer Dipeptide auf Chiralplatt<sup>®</sup><sup>[6]</sup>.

\* Dr. K. Günther, M. Schickedanz  
Forschung Chemie, Degussa AG  
Postfach 1345, D-6450 Hanau 1  
Dr. J. Martens  
Unternehmensbereich Pharma, Degussa AG  
Postfach 110533, D-6000 Frankfurt am Main 11