

den Wert 0.18 an (Abb. 1). Das weniger reaktive Carbenium-Ion  $1^+b$  reagiert nun bevorzugt, da es in dem vorgelagerten Gleichgewicht in größerer Konzentration vorliegt (Curtin-Hammett-Situation<sup>[5]</sup>). Einen theoretischen Wert von 0.18 ermittelt man für die Konkurrenzkonstante bei niedriger Katalysator-Konzentration, indem man das Verhältnis  $k(1^+a)/k(1^+b)$  mit der NMR-spektroskopisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten  $K = ([1^+a][1b])/([1a][1^+b]) = 0.025$  multipliziert.

Der Reaktivitätsunterschied zweier Elektrophile wird um so größer, je stärker sich ihre freien Standard-Ionisationsenthalpien ( $\Delta G^\circ_{\text{Ionisation}}$ ) unterscheiden. Unter den Bedingungen weitgehender Ionisation ist das *p*-Phenoxy-substituierte Benzhydryl-Kation 5400mal reaktiver als das bis-*p*-methoxy-substituierte Benzhydryl-Kation, während in Gegenwart katalytischer Mengen Lewis-Säure die relative Reaktivität 0.016 beträgt (Abb. 2).

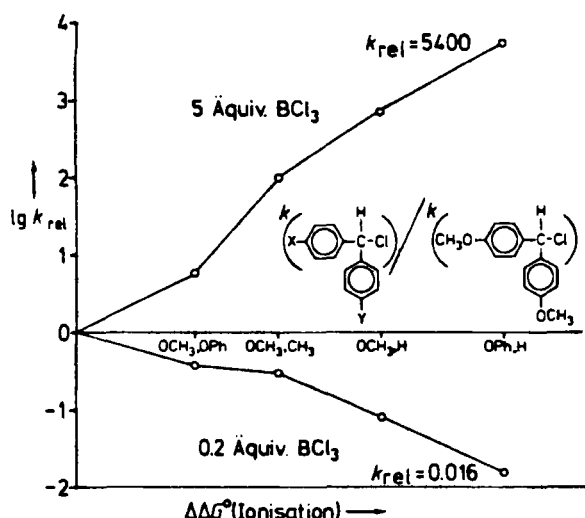


Abb. 2. Relative Reaktivität *para*-substituierter Diarylmethylchloride gegenüber 2-Methyl-1-penten in Gegenwart katalytischer Mengen der Lewis-Säure (unten) und bei vollständiger Ionisation (oben) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/-70^\circ\text{C}$ ).

Die hier geschilderte Konkurrenz-Situation liegt generell bei elektrophilen Alkylierungen des Typs  $1+2\rightarrow 3$  vor. Die Paare  $1/1^+$  und  $3/3^+$  konkurrieren um das Alken 2, und es hängt von der Größe der jeweiligen Konkurrenzkonstanten ab, ob es zur selektiven Bildung von  $3/3^+$  oder zur Polymerisation kommt. Daraus ergeben sich folgende Regeln:

- A: Ist das Carbenium-Ion  $1^+$  weniger stabilisiert als  $3^+$  [d. h.  $\Delta G^\circ_{\text{Ionisation}}(1) > \Delta G^\circ_{\text{Ionisation}}(3)$ ] benötigt man für die selektive Bildung von 1:1-Produkten mindestens äquivalente Mengen einer vollständig ionisierenden Lewis-Säure.
- B: Ist das Carbenium-Ion  $1^+$  besser stabilisiert als  $3^+$  [d. h.  $\Delta G^\circ_{\text{Ionisation}}(1) < \Delta G^\circ_{\text{Ionisation}}(3)$ ] erreicht man mit (katalytischen Mengen) einer möglichst schwachen Lewis-Säure die höchste Selektivität für die Bildung der 1:1-Produkte.

Da  $\Delta H^\circ (\approx \Delta G^\circ + \text{Konst.})$  der Ionisation von Alkylchloriden und  $\Delta G^\circ$  ihrer Solvolysereaktionen einander proportional sind<sup>[6]</sup>, ist Regel B den früheren Alkylierungsregeln<sup>[1a,b]</sup> äquivalent, deren Gültigkeitsbereich auf Systeme mit geringem Ionisationsgrad beschränkt war. Die nun erweiterten Regeln haben sich bei elektrophilen Carboxylierungen und Carbonylierungen von Olefinen sowie bei einer neuen Cyclopropen- und Cyclopropenon-Synthese

durch Addition von Trichlorcyclopropenyl-Ionen an Olefine als nützlich erwiesen<sup>[7]</sup>.

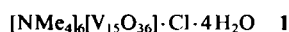
Eingegangen am 26. Mai 1987 [Z 2261]

- [1] a) H. Mayr, *Angew. Chem.* 93 (1981) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 184; b) H. Mayr, W. Striepe, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1159; c) H. Mayr, H. Klein, G. Kolberg, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2555.
- [2] H. Mayr, R. Schneider, R. Pock, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 3 (1986) 19.
- [3] a) R. Huisgen: *Ausführung kinetischer Versuche in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band III/1*, Thieme, Stuttgart 1970, S. 144; b) C. K. Ingold, F. R. Shaw, *J. Chem. Soc.* 1949, 575.
- [4] R. Schneider, U. Grabis, H. Mayr, *Angew. Chem.* 98 (1986) 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 89.
- [5] a) D. Y. Curtin, *Rec. Chem. Prog.* 15 (1954) 111; b) L. P. Hammett: *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1970; c) J. I. Seeman, *Chem. Rev.* 83 (1983) 83.
- [6] E. M. Arnett, C. Petro, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 522.
- [7] a) H. Mayr, U. von der Brüggen, *Chem. Ber.*, im Druck; b) K. Musigmann, H. Mayr, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 4517.

## Kugelförmiges, gemischtvalentes $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}]^{5+}$ , ein Beispiel aus einer ungewöhnlichen Clusterfamilie

Von Achim Müller\*, Erich Krickemeyer, Michael Penk, Heinz-Jürgen Walberg und Hartmut Bögge

Intramolekulare Elektronentransferprozesse in  $\text{M}_x\text{S}_y\text{M}'_z$ -Clustern ( $\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$ ;  $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}$ ), speziell aber auch in den Thioanionen  $\text{VS}_4^{3-}$ ,  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{WS}_4^{2-}$  und  $\text{ReS}_4^{2-}$ , sind im Hinblick auf ein Verständnis der Komponente 1 des Enzymsystems Nitrogenase<sup>[1]</sup> und der HDS-Katalyse<sup>[2]</sup> von Interesse. Bemerkenswerterweise erfolgt schon bei mäßigem Erwärmen von  $\text{VS}_4^{3-}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  Reduktion des  $\text{V}^{\text{V}}$  durch die  $\text{S}^{2-}$ -Liganden und schneller S-O-Austausch (im Gegensatz z. B. zu  $\text{MoS}_4^{2-}$ ). Wir konnten jetzt durch diese Reaktion in hoher Ausbeute schwarzes



herstellen<sup>[3]</sup> und durch Elementaranalyse, manganometrische Titration des  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Anteils, Thermogravimetrie/Differentialthermoanalyse, IR-Spektroskopie<sup>[4]</sup>, magnetische Messungen und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> charakterisieren.

Das kugelförmige Anion  $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}]^{5+}$  (Abb. 1), das die hohe kristallographische  $\bar{6}m2(D_{3h})$ -Symmetrie aufweist, wird durch Verknüpfung von fünfzehn tetragonalen  $\text{VO}_3$ -Pyramiden erzeugt. Die verschiedenen V-O-Abstände ( $\text{V}-\text{O}_{\text{term.}} < \text{V}(\mu_2\text{-O}) < \text{V}(\mu_3\text{-O})$ ; Abb. 1) liegen im Erwartungsbereich. Die fünfzehn V-Atome sind auf der Oberfläche einer Kugel angeordnet und  $343 \pm 10$  pm vom Zentrum, in dem sich ein  $\text{Cl}^-$ -Ion befindet, entfernt. Achtzehn V-V-Abstände im Bereich von 293 bis 300 pm deuten auf Spin-Spin-Wechselwirkung hin. Der 8-Elektronen-Cluster läßt sich wegen der signifikanten Spinkopplung und des delokalisierten Elektronengrundzustandes nur formal als  $\text{V}_7\text{V}_8^{\text{IV}}$ -System<sup>[6]</sup> bezeichnen ( $\mu_{\text{eff}} = 3.9 \mu_B$  bei Raumtemperatur). Wahrscheinlich wird auf einer Kugeloberfläche die elektronische Wechselwirkung der Metall-Zentren optimiert.

Wahrscheinlich bilden die gemischtvalenten Isopolyanionen des Vanadiums eine strukturell ungewöhnlich vielseitige Clusterfamilie; dafür spricht, daß die Metall-Metall-Wechselwirkung nicht sehr ausgeprägt ist (im Gegen-

[\*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, Dr. H. Bögge  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

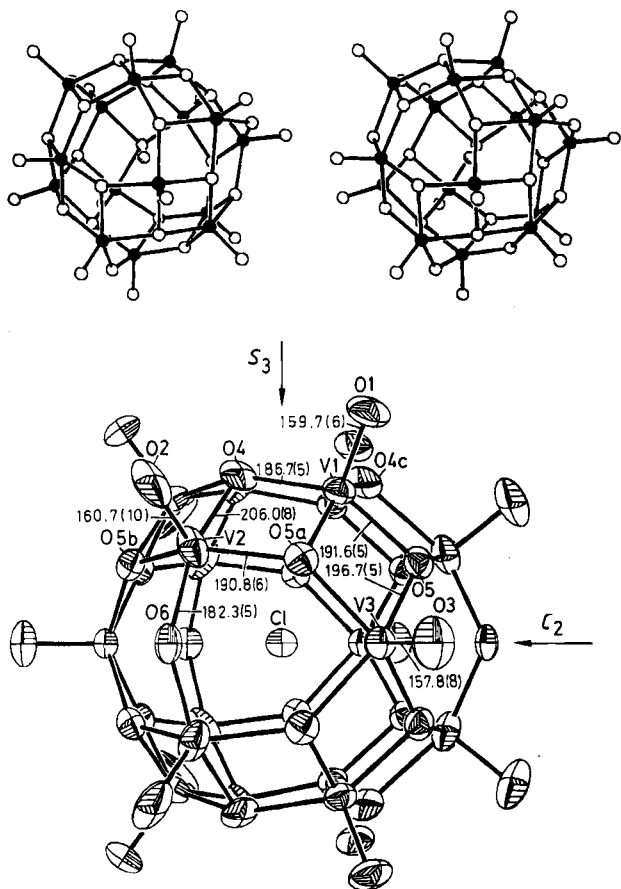


Abb. 1. Struktur des Anions  $[V_{13}O_{36}]^{5-}$  mit eingefangenem  $Cl^-$ -Ion in Kristallen von 1. Oben: Stereoskopische Darstellung zur Verdeutlichung der Geometrie: Sechs  $VO_3$ -Pyramiden sind über jeweils drei Kanten und zwei Ecken, sechs weitere über jeweils zwei Kanten und drei Ecken und drei über jeweils zwei Kanten und vier Ecken verknüpft. Alle  $\mu_3$ -O-Atome sind gleichzeitig an zwei Kanten- und einer Eckenverknüpfung beteiligt, die  $\mu_2$ -O-Atome bilden eine Eckenverknüpfung (V = schwarz, O = weiß, Cl = schattiert). Unten: Ellipsoid-Zeichnung mit Blickrichtung senkrecht zur kristallographischen  $S_3$ - und zu einer  $C_2$ -Achse mit Bindungslängen [pm]. Symmetrieoperation a:  $-y, -x, z$ ; b:  $y-x, -x, z$ ; c:  $-y, x-y, z$ ; V-V-Abstände [pm]: V1...V2 293.3(2), V1...V3 300.0(2); Bindungswinkelbereiche [°]: O<sub>term</sub>-V-( $\mu$ -O) 101.0(4)–110.7(2), ( $\mu$ -O)-V-( $\mu$ -O) 77.3(3)–93.0(6), 136.1(4)–156.1(4), V-( $\mu_3$ -O)-V 96.5(2)–101.2(2), 138.7(3)–140.8(5), V-( $\mu_2$ -O)-V 130.2(6).

satz zu Clustern der 4d- und 5d-Metalle wie Mo mit d<sup>n</sup>-Konfiguration, bei denen die Zahl der d-Elektronen, bedingt durch Bildung starker kovalenter Bindungen, strukturbestimmend ist<sup>[7]</sup>, durch verschiedene Anteile an V<sup>IV</sup> und V<sup>V</sup> aber stark modifiziert werden kann, und darüber hinaus die Koordinationsverhältnisse an den V-Zentren sehr variabel sind (tetraedrisch (V<sup>V</sup>), tetragonal-pyramidal (V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup>) und oktaedrisch (V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup>)).

Eingegangen am 29. Mai 1987 [Z 2271]

[1] A. Müller, R. Jostes, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Naturwissenschaften* 74 (1987) 388; A. Müller, W. E. Newton: *Nitrogen Fixation. The Chemical-Biochemical-Genetic Interface*. Plenum Press, New York 1983.

[2] Geeignete Bimetall-Sulfid-Katalysatoren lassen sich z.B. aus 3d-Metall-Komplexen mit den angegebenen Thioanionen als Liganden erhalten: A. Müller, *Polyhedron* 5 (1986) 323.

[3] Eine Lösung von 5 g (45.6 mmol)  $Me_4NCl$  in 75 mL  $H_2O$  wird bei 60°C mit 1 g (4.29 mmol)  $[NH_4]_4[VS_4]$  versetzt und in einem 100 mL Erlenmeyer-Kolben (Weithals; mit Uhrglas abgedeckt) 16 h ohne Rühren bei 60–65°C (Innentemperatur) auf einer Heizplatte stehengelassen (Farbwechsel von rotviolett nach dunkelbraun). Nach Filtration wird das Filtrat weiter bei 60–65°C stehengelassen. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle von 1 werden nach 5 d von der überstehenden nahezu farblosen Lösung abfiltriert, mit  $H_2O$ , 2-Propanol,  $CS_2$  und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0.46 g (85%). Elementaranalyse:

gef. C 15.10 Cl 2.02 H 4.28 N 4.40  $V_{ges}$  39.6  $V^{IV}$  21.6, ber. C 15.23 Cl 1.87 H 4.26 N 4.44  $V_{ges}$  40.38  $V^{IV}$  21.53.

[4] IR-Spektrum (Festkörper/CsI-Preßling):  $\tilde{\nu}(V-O_{term})=980$  (s);  $\tilde{\nu}(V-O-V)=790$  (m), 720 (m), 660 (s)  $cm^{-1}$ .

[5]  $P6_3/mmc$ ;  $a=1383.2(4)$ ,  $c=2007.4(4)$  pm,  $V=3326.2 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $\mu=20.64$  cm<sup>-1</sup>;  $Z=2$ ;  $R=0.080$  für 946 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3.92 \sigma(F_0)$ ; Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer,  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Die Wassermoleküle liegen im Gitter stark fehlgeordnet vor. Das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem gemessenen überein. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52557, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] Das einzige bisher bekannte und strukturell eindeutig charakterisierte gemischtvalente Isopolyvanadat ist  $[V_{10}O_{26}]^{4-}$ ; A. Bino, S. Cohen, C. Heitner-Wirgin, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 429. Ein weiteres „reduziertes“ Isopolyvanadat,  $[V_{18}O_{42}]^{12-}$ , enthält nur V<sup>IV</sup>-Zentren: G. K. Johnson, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3645, zit. Lit.: F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 728.

[7] A. Müller, S. Sarkar, R. Bhattacharyya, S. Pohl, M. Dartmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 535.

## Elektrokatalytische Abscheidung von Polypyrrol\*\*

Von Manfred Oberst und Fritz Beck\*

Seit der Beschreibung der schichtbildenden Elektropolymerisation von Pyrrol aus wäßrigen<sup>[1]</sup> und nichtwäßrigen<sup>[2]</sup> Elektrolyten ist Polypyrrol vielfach untersucht worden. Besondere Aufmerksamkeit galt und gilt der reversiblen Entladung und Wiederbeladung der primär mitabgeschiedenen Anionen im Hinblick auf eine mögliche Verwendung als Batterieelektrode oder in elektrochromen Displays (vgl. [3, 4]). Andere Anwendungsmöglichkeiten, z.B. im Korrosionsschutz, werden studiert. Die kontinuierliche Herstellung von Polymerbahnen durch elektrochemische Abscheidung auf langsam rotierenden Anodenzyklindern ist bekannt<sup>[5]</sup>. Für den Mechanismus der elektrochemischen Beschichtung wird die primäre Bildung eines Radikalkations als direkter Elektrodenprozeß angenommen [Reaktion (a)].



Als zweiter Reaktionsschritt folgt eine C-C-Verknüpfung in 2-Stellung, entweder zwischen zwei Radikalkationen oder zwischen einem Radikalkation und einem Neutralmolekül<sup>[6, 7]</sup>. Da diese Dimere leicht (bei weniger positiven Potentialen) weiteroxidiert werden können, schreitet der oxidative Aufbau des Polymers nach dem Schema 2+2, 2+4, 4+4 usw. fort. Erreichen die Oligomere die Löslichkeitsgrenze, bildet sich eine feste Phase.

Unsere voltammetrischen Messungen zur Elektroabscheidung von Polypyrrol an der rotierenden Platin-Scheibenelektrode lassen, auch beim Einsatz von frischdestilliertem, reinstem Pyrrol, eine Vorstufe erkennen (Abb. 1a), die teilweise kinetisch bedingt ist. Sowohl im Bereich der Vorstufe als auch im positiveren Hauptast wird Polypyrrol abgeschieden. Die Vorstufe wird auch mit  $Bu_4NBF_4$  als Leitsalz beobachtet. Sie ist bis zu kleinen Werten (0.01 M) unabhängig von der Pyrrolkonzentration. Aus diesen Befunden schließen wir, daß Pyrrol im adsorbierten Zustand in einer Reaktion nullter Ordnung reagiert. Eine Polypyrrolschicht verhält sich dabei wie Platin.

\* Prof. Dr. F. Beck, Dipl.-Chem. M. Oberst  
Fachbereich 6 - Elektrochemie der Universität - Gesamthochschule  
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1

\*\* Diese Arbeit wurde von der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) und dem nordrhein-westfälischen Ministerium für Wissenschaft und Forschung gefördert.