

bei 665 nm in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge ein Maximum bei Anregung mit 256 nm entsprechend der Absorptionsbande des Anthryl-Substituenten aufweist. Eine TPP-Emission bei Anregung im Bereich der Polyenabsorption der Verbindung **6** (bei ca. 500 nm) erfolgt nicht.

Die zeitaufgelösten Messungen der Emission (Pico-sekunden-Laserpuls-Anregung, Einzelphotonenzählungs-Nachweis) ergaben keine signifikanten Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten für das An- und Abklingverhalten der gekoppelten Systeme **3-A**, **TPF** und **6** im Vergleich zu Anthracen und Tetraphenylporphyrin. Die Zeitkonstanten für das Anklingen sind in allen Fällen <25 ps, die für das Abklingen liegen zwischen 3.6 und 5.5 ns.

Alle emissions- und anregungsspektroskopischen Befunde sprechen für einen intramolekularen Energietransport von der angeregten Anthryl-Gruppe über die Polyenkette zum TPP-Substituenten, der dann in Konkurrenz zur Anthryl-Gruppe emittiert. Andere bekannte Energieübertragungsmechanismen wie Reabsorption<sup>[8]</sup>, Förster-Mechanismus<sup>[9]</sup> oder lichtinduzierter Elektronentransfer<sup>[11]</sup> spielen keine Rolle: Die Unabhängigkeit der Emissionsspektren von der Konzentration und die kurzen Anklingzeiten der TPP-Emission sprechen eindeutig gegen Reabsorption und gegen einen intermolekularen Energietransfer (Förster-Mechanismus). Im Falle einer intramolekularen Energieübertragung durch weitreichende Wechselwirkung nach Förster sollte eine Verkürzung der Abklingdauer der Anthryl-Fluoreszenz zu beobachten sein, ebenso im Falle eines Elektronentransfers vom Anthryl- auf den TPP-Substituenten.

Zur Erklärung des beobachteten Energietransports müssen wir deshalb annehmen, daß die in dem Anthryl-Substituenten absorbierte Energie nur teilweise zur Besetzung des Anthryl-S<sub>1</sub>-Zustands führt, der dann emittiert. Konkurrierend wird ein dem Gesamtmolekül angehörender (delokalisierte) Energiezustand besetzt; nach Relaxation in den ersten angeregten Singulettzustand der TPP-Gruppe findet schließlich die entsprechende Emission statt.

Eingegangen am 2. November,  
veränderte Fassung am 30. November 1987 [Z 2491]

- [1] a) H. Kuhn in W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markl, H. Ziegler (Hrsg.): *Biophysik*. Springer, Berlin 1982, S. 289; b) J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3047; c) H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, *ibid.* **107** (1985) 8286; d) A. Leitner, M. E. Lippisch, S. Draxler, M. Riegler, F. R. Aussenegg, *Thin Solid Films* **132** (1985) 55; e) J. A. Schmidt, A. Siemiarz, A. C. Weedon, J. R. Bolton, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6112; f) D. Gust, T. A. Moore, P. A. Lidell, G. A. Nemeth, L. R. Makings, A. L. Moore, D. Barret, P. J. Pessiki, R. V. Bensasson, M. Rougée, C. Chachaty, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, A. R. Holzwarth, J. S. Connolly, *ibid.* **109** (1987) 846; g) D. N. Beratan, *ibid.* **108** (1986) 4321.
- [2] a) M. Calvin, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 369; b) H. B. Gray, *Chem. Soc. Rev.* **15** (1986) 17; c) H. Kuhn, *Phys. Rev. A* **34** (1986) 3409; d) A. D. Joran, B. A. Leland, P. M. Felker, A. H. Zewail, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *Nature (London)* **327** (1987) 508.
- [3] a) R. W. Munn, *Chem. Ber.* **20** (1984) 518; b) T. S. Arrhenius, M. Blanchard-Desce, M. Dvornitzky, J. M. Lehn, J. Malthete, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83** (1986) 5355; c) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 89.
- [4] Alle neuen Verbindungen **2**, **3**, **5**, **6** und **8-11** gaben korrekte Analysenwerte und/oder korrekte Werte im hochaufgelösten Massenspektrum. Die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang.
- [5] E. Clar: *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, New York 1964.
- [6] J. R. Platt in A. Hollaender (Hrsg.): *Radiation Biology. Vol. III/3*, McGraw-Hill, New York 1976.
- [7] Die experimentellen Ergebnisse sind unabhängig vom Probenvolumen und von der Konzentration (2 · 10<sup>-5</sup> < c < 2 · 10<sup>-6</sup> mol l<sup>-1</sup>) bei rechtwinkligem Nachweis (Bereich der optischen Dichte (OD): 0.84 >

OD<sub>max</sub> > 0.028). Die Proben wurden mit fünf Einfrier-Auftau-Cyclen entgast.

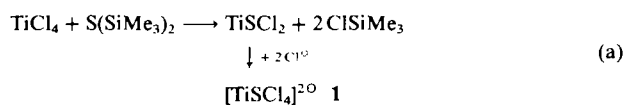
- [8] F. Dörr in W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markl, H. Ziegler (Hrsg.): *Biophysik*, Springer, Berlin 1982, S. 275.
- [9] T. Förster, *Z. Naturforsch. A* **4** (1949) 321.
- [10] a) G. Pattenden, J. E. Way, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 235; b) K. Bernhard, F. Kienle, H. Mayer, R. K. Mueller, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 1473.

## [TiSiCl<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> und [Ti<sub>3</sub>O(S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, ein mehrkerniger Komplex mit einer für Cluster typischen Struktur

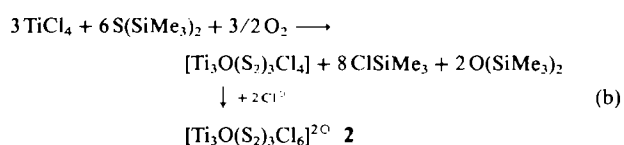
Von Ulrich Müller\* und Volker Krug

Von Molybdän kennt man eine Reihe von Clusterverbindungen der Zusammensetzung [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ-S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>X<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> mit Molybdän in der Oxidationsstufe +IV (X = Cl, CN, S etc.)<sup>[1-5]</sup>. Sie weisen Metall-Metall-Bindungen auf, die sich unter anderem durch die Mo-Mo-Abstände zwischen 272 und 278 pm zu erkennen geben. Von Titan sind wesentlich weniger Clusterverbindungen bekannt. Beispiele sind [Cp<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>6</sub>] mit verbrückenden Schwefelatomen<sup>[6]</sup> und [Cp<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>8</sub>] mit verbrückenden Sauerstoffatomen<sup>[7]</sup>; in ihnen hat Titan eine Oxidationsstufe zwischen +III und +IV und die Ti-Ti-Abstände betragen im Mittel 317 bzw. 289 pm. Von gleicher Größenordnung sind die Ti-Ti-Abstände in [(MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>S<sub>8</sub>O<sub>2</sub>]<sup>[8]</sup>; diese Verbindung wurde als Cluster beschrieben, obwohl sie nach der Definition von Cotton<sup>[9]</sup> nicht als Cluster anzusehen ist, da Titan die Oxidationsstufe +IV hat und somit keine Metall-Metall-Bindungen vorliegen sollten. Wir berichten hier über eine weitere Ti<sup>IV</sup>-Verbindung mit einer für Cluster typischen Struktur.

Bei der Umsetzung von Titantetrachlorid mit Bis(trimethylsilyl)sulfid [Gl. (a)] entsteht ein schwarzer Niederschlag, der hauptsächlich aus TiSiCl<sub>2</sub> besteht. Wird dieser Niederschlag mit einer Lösung von Tetraphenylphosphonium- oder Tetraethylammoniumchlorid in Dichlormethan behandelt, so verfärbt sich die Hauptmenge grün bzw. orange; es entsteht das Tetrachlorothiotitanat-Ion **1**.



Gleichzeitig geht ein geringer Anteil des Niederschlags mit roter Farbe in Lösung. Nach Zugabe von CCl<sub>4</sub> scheidet sich aus der Lösung rotes (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ti<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(μ-S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>] **2a** bzw. (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ti<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(μ-S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>] **2b** ab. Der Sauerstoff im Anion **2** wurde vermutlich mit dem Schutzgas (wasserfreies N<sub>2</sub> mit geringem O<sub>2</sub>-Gehalt) eingeschleppt. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß bei einer Wiederholung des Versuchs in einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff die Ausbeute an **2** erheblich größer war [Gl. (b)].



(PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[TiSiCl<sub>4</sub>] **1a** und (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[TiSiCl<sub>4</sub>] **1b** lassen sich aus warmem Acetonitril umkristallisieren. Kristallines **1a**

[\*] Prof. Dr. U. Müller, Dipl.-Chem. V. Krug  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

ist grün, kristallines **1b** orangefarben. **1b** kristallisiert trigonal, mit den  $[\text{TiSCl}_4]^{2-}$ -Ionen auf vierzähligen Drehachsen<sup>[10]</sup>. Die Ionen haben eine quadratisch-pyramidale Struktur mit einer kurzen TiS-Bindung (211 pm) (Abb. 1). Diese kann als Ti-S-Doppelbindung interpretiert werden, was in Einklang mit dem IR-Spektrum ist ( $\nu(\text{TiS}) = 530 \text{ cm}^{-1}$ ).

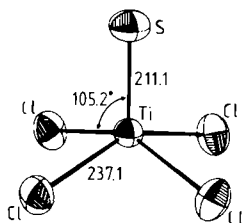


Abb. 1. Struktur des  $[\text{TiSCl}_4]^{2+}$ -Ions im Kristall von **1b** mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 22°C). Bindungslängen in pm, Standardabweichungen: 0.2 pm.

Aus Acetonitril umkristallisiertes **2a** enthält ein Mol-äquivalent  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Seine Strukturanalyse<sup>[11]</sup> ergibt für das Anion **2** die gleiche Strukturart (Abb. 2) wie bei den eingangs erwähnten Molybdänverbindungen. Das Sauerstoffatom verbrückt alle drei Titanatome, und jedes Paar von

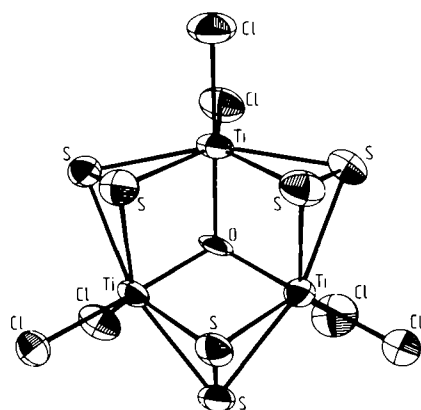


Abb. 2. Struktur des  $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_2\text{Cl}_6]^{2+}$ -Ions im Kristall von **2a** ·  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Wichtige Abstände [pm] und Winkel (Mittelwerte) [°]: Ti-Cl 231.3 bis 235.7(5) (Mittel 232.3), Ti-S (in der Ebene der Ti-Atome) 250.9 bis 252.4(5) (Mittel 252.3), übrige Ti-S 245.8 bis 248.7(5) (Mittel 247.0), Ti-O 190 bis 193(1) (Mittel 191.6), S-S 203.3 bis 205.0(5) (Mittel 204.0), Ti...Ti 314.0 bis 317.9 (Mittel 316.3); Ti-O-Ti 111.3(5), Cl-Ti-Cl 93.9(2), O-Ti-Cl 96.1(4) und 170.0(4).

Ti-Atomen ist über eine side-on koordinierte Disulfideinheit verbunden. Die Ti-Ti-Abstände von 314 bis 318 pm sind deutlich größer als die Mo-Mo-Abstände in den Molybdänclustern, wie es aufgrund fehlender Metall-Metall-Bindungen für eine  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Verbindung zu erwarten ist. Andererseits sind diese Abstände aber auch nicht länger als in den Titanclustern mit Ti-Oxidationsstufen zwischen +III und +IV<sup>[6,7]</sup>. Im Perthiotitanat  $\text{Ti}_2\text{TiS}_4$ , in dem Ketten aus kantenverknüpften Oktaedern vorliegen, betragen die Ti-Ti-Abstände 349 pm<sup>[12]</sup>, während in den dreieckigen  $\text{Ti}_3$ -Gruppen von  $\text{Ti}_3\text{Cl}_{16}$  Ti-Ti-Abstände von 295 pm gefunden wurden<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 24. August 1987 [Z 2411]

[1] A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem.* 92 (1980) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 875.

[2] F. A. Cotton, R. Llusar, D. O. Marler, W. Schwotzer, *Inorg. Chim. Acta* 102 (1985) L 25.

[3] B. Meyer, H. Wunderlich, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1437.

[4] J. Huang, M. Shang, J. Huang, H. Zhuang, S. Lu, J. Lu, *Jiegou Huaxue* 1 (1982) 1; *Chem. Abstr.* 99 (1983) 186292; S. Lu, Y. Lin, J. Huang, J. Lu, J. Huang, *Jiegou Huaxue* 3 (1984) 147; *Chem. Abstr.* 103 (1984) 62905.

[5] P. Klingelhöfer, U. Müller, C. Friebe, J. Pebler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 543 (1986) 22.

[6] F. Bottomley, G. O. Egharevba, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4353.

[7] J. C. Huffman, J. G. Stone, W. C. Krusell, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5829.

[8] G. A. Zank, C. A. Jones, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1886.

[9] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* 20 (1968) 389.

[10] a) Röntgenstrukturanalyse von **1b** mit 966 beobachteten Reflexen,  $R = 0.053$ ,  $a = 923.9(3)$ ,  $c = 1406.7(2)$  pm, Raumgruppe  $P4/n$ ,  $Z = 2$ ; b) weitere Einzelheiten zu den Strukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52824, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[11] Röntgenstrukturanalyse von **2a** ·  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit 3053 Reflexen,  $R = 0.070$ ,  $a = 1138.8(3)$ ,  $b = 1268.8(4)$ ,  $c = 2166.4(6)$  pm,  $\alpha = 101.26(3)$ ,  $\beta = 97.2(2)$ ,  $\gamma = 109.24(2)^\circ$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$  [10b].

[12] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 229.

[13] B. Krebs, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 474 (1981) 149.

## CD-Spektroelektrochemie, eine Methode zur Charakterisierung chiraler Elektronentransferreagentien und chiraler Reaktionszwischenstufen\*\*

Von Jörg Daub\*, Josef Salbeck und Irmgard Aurbach

Der Zusammenhang Stereochemie/Elektronentransfer (ET) wird in Monographien der Stereochemie bisher nahezu nicht behandelt, obwohl eine enge Beziehung zwischen beiden Gebieten besteht<sup>[1,2]</sup>. Bei in homogener Lösung durchgeführten ET-Reaktionen wurde bisher meist nur eine geringe Stereoselektivität beobachtet. Dies gilt für diastereodifferenzierende und noch ausgeprägter für enantiomerdifferenzierende Reaktionen<sup>[3]</sup>.

Wir zeigen nun, daß durch die Anwendung chiroptischer Methoden (hier Messung des Circular Dichroismus) bei spektroelektrochemischen Messungen chirale ET-Reagentien untersucht werden können<sup>[4]</sup>. Dazu wurde eine für spektroelektrochemische Untersuchungen entwickelte Dünnschichtzelle, die aus einer optisch transparenten Arbeitselektrode (OTTLE = optically transparent thin-layer electrode, Indiumoxid mit Zinnoxid dotiert, aufgezogen auf Glas), einer Platinscheibe als Gegenelektrode und einer  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektrode besteht<sup>[5]</sup>, in den Strahlengang eines CD- und UV/VIS-Spektrometers eingepaßt. Durch diese instrumentelle Kopplung von potentiostatischer Zwischenstufenerzeugung und elektronenspektroskopischer (UV/VIS) bzw. chiroptischer (CD) Detektion können sowohl elektrochemische als auch strukturelle Eigenschaften chiraler Zwischenstufen erfaßt werden. Damit sollten weitergehende Informationen über die Eigenschaften chiraler Elektronentransferverbindungen und über deren Verwendung für enantioselektive Redoxreaktionen zugänglich werden<sup>[6]</sup>. Die Anwendung der Methode sei an dem axialchiralen Bianthrachinon **1** gezeigt.

Die enantiomeren Formen von **1** sind präparativ gut zugänglich: Aus *rac*-2,2'-Dimethyl-1,1'-bianthrachinon **2** wird über *rac*-**3** und *rac*-**4** die Dicarbonsäure *rac*-**5** hergestellt<sup>[7]</sup>, die dann über diastereomere Chinidiniumsalze in

[\*] Prof. Dr. J. Daub, Dipl.-Chem. J. Salbeck, Dipl.-Chem. I. Aurbach, Institut für Organische Chemie der Universität, Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. H. Brunner danken wir für die Bereitstellung des CD-Spektrometers (Circular Dichrograph J-40A der Firma Jasco), Frau D. Anderl für Hinweise bei der Benutzung des Geräts.