

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

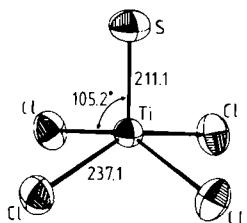


Abb. 1. Struktur des $[\text{TiS}\text{Cl}_4]^{2-}$ -Ions im Kristall von **1b** mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 22°C). Bindungslängen in pm, Standardabweichungen: 0.2 pm.

Aus Acetonitril umkristallisiertes **2a** enthält ein Moläquivalent CH_3CN . Seine Strukturanalyse^[11] 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

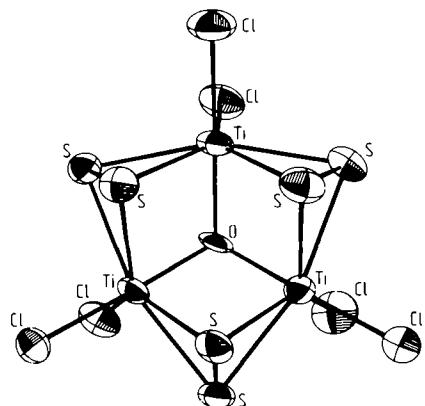


Abb. 2. Struktur des $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_6\text{Cl}_4]^{2-}$ -Ions im Kristall von **2a** · CH_3CN . Wichtige Abstände [pm] und Winkel (Mittelwerte) [$^\circ$]: Ti-Cl 231.3 bis 235.7(5) (Mittel 232.3), Ti-S (in der Ebene der Ti-Atome) 250.9 bis 252.4(5) (Mittel 252.3), übrige Ti-S 245.8 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 Ti^{IV} -Verbindung zu erwarten ist. Andererseits sind diese Abstände aber auch nicht länger als in den Titanclustern mit Ti-Oxidationsstufen zwischen +III und +IV^[6,7]. Im Perthiotitanat Ti_2TiS_4 , in dem Ketten aus kantenverknüpften Oktaedern vorliegen, betragen die Ti-Ti-Abstände 349 pm^[12], während in den dreieckigen Ti_3 -Gruppen von $\text{Ti}_3\text{Cl}_{16}$ Ti-Ti-Abstände von 295 pm gefunden wurden^[13].

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. Llusa, D. O. Marler, W. Schwotzer, *Inorg. Chim. Acta* 102 (1985) L25.

- [3] B. Meyer, H. Wunderlich, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1437.
- [4] J. Huang, M. Shang, J. Huang, H. Zhueng, S. Lu, J. Lu, *Jiegou Huaxue I* (1982) 1; *Chem. Abstr.* 99 (1983) 186292; S. Lu, Y. Lin, J. Huang, *Jiegou Huaxue 3* (1984) 147; *Chem. Abstr.* 103 (1984) 62905.
- [5] P. Klingelhöfer, U. Müller, C. Friebel, 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** · CH_3CN mit 3053 Reflexen, $R = 0.070$, $a = 1138.8(3)$, $b = 1268.8(4)$, $c = 2166.4(6)$ pm, $\alpha = 101.26(3)$, $\beta = 97.2(2)$, $\gamma = 109.24(2)$, 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

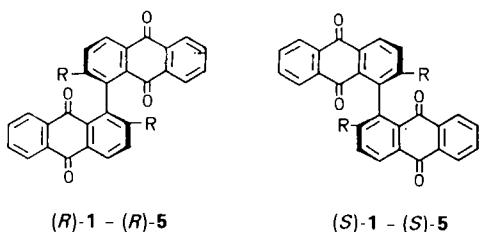
Der Zusammenhang Stereochemie/Elektronentransfer (ET) wird in Monographien der Stereochemie bisher nahezu nicht behandelt, obwohl eine enge Beziehung zwischen beiden Gebieten besteht^[1,2]. Bei in homogener Lösung durchgeföhrten ET-Reaktionen wurde bisher meist nur eine geringe Stereoselektivität beobachtet.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

Wir zeigen nun, daß durch die Anwendung chiroptischer Methoden (hier Messung des Circulardichroismus) bei spektroelektrochemischen Messungen chirale ET-Reagenzien untersucht werden können^[4]. 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 Ag/AgCl-Referenzelektrode besteht^[5], 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^[6]. 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^[7], 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 (Circulardichrograph J-40A der Firma Jasco), Frau D. Andert für Hinweise bei der Benutzung des Geräts.



1, R = CO₂CH₃; 2, R = CH₃; 3, R = CHBr₂; 4, R = CHO; 5, R = CO₂H

die beiden Enantiomere *(R)*-(-)-5 und *(S)*-(+)-5 getrennt wird^[8]. Mit Diazomethan erhält man aus den Säuren in guten Ausbeuten die optisch aktiven Ester *(R)*-(-)-1 bzw. *(S)*-(+)-1^[9]. Die optische Reinheit beider Enantiomere wurde ¹H-NMR-spektroskopisch (250 MHz) bestimmt: In Gegenwart von (-)-9-(1-Hydroxy-2,2,2-trifluorethyl)anthracen als chiralem Hilfsreagens weisen die ¹H-NMR-Spektren beider Enantiomere jeweils nur die Signale des einen diastereomeren Assoziats auf. Die absoluten Konfigurationen von *(R)*-(-)-1 und *(S)*-(+)-1 wurden aus den bekannten Konfigurationen von *(R)*-(-)-2, *(S)*-(+)-2 und *(R)*-(-)-5, *(S)*-(+)-5 abgeleitet^[10].

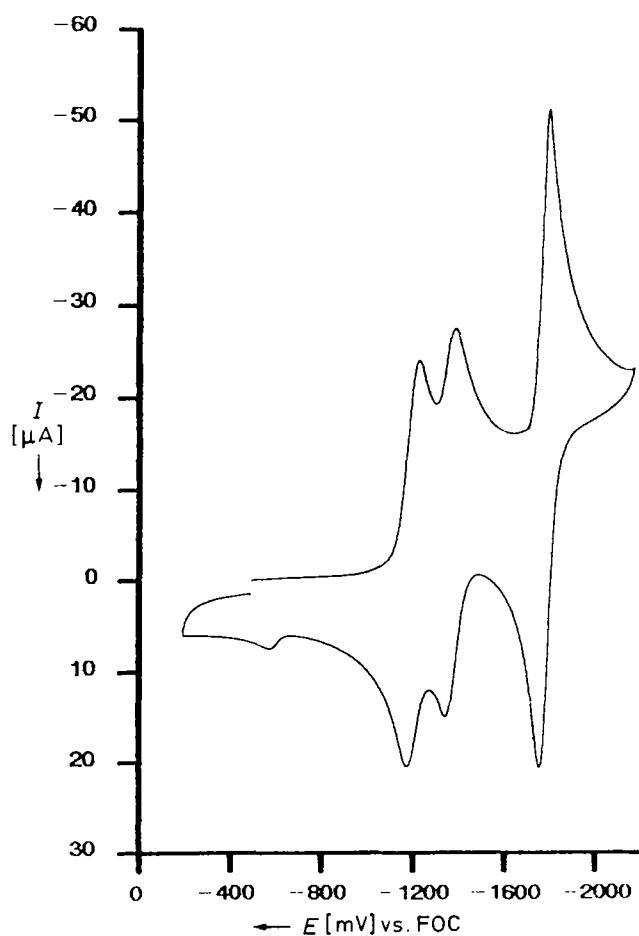
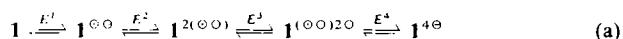


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von *(S)*-(+)-1 in CH₃CN, c = 5.4 × 10⁻³ mol L⁻¹, Scan: 200 mV s⁻¹; FOC = Ferrocen.

Für die elektrochemischen und spektroskopischen Messungen wurde 1 in Acetonitril gelöst. Als Leitsalz diente Bu₄NPF₆; die Substratkonzentration war 5.4 × 10⁻³ mol L⁻¹. Die Cyclovoltammogramme von *(S)*- und *(R)*-1 weisen den reversiblen Reaktionszyklus (a)



mit folgenden Halbstufenpotentialen auf: E¹ = -1190 mV, E² = -1360 mV, E³ ≈ E⁴ = -1780 mV (Abb. 1). In den durch UV/VIS-Spektroelektrochemie von 1 erhaltenen Elektronenspektren ist die Bildung des Monoanions 1[⊖] nur an einem isosbestischen Punkt bei λ_{max} = 360 nm zu erkennen. 1[⊖] wird dabei bei einem stationären Potential von -1275 mV gebildet. Das Dianion 1^{2(⊖)} (Absorptions bei 403 und 614 nm, Abb. 2b) entsteht bei einem sta-

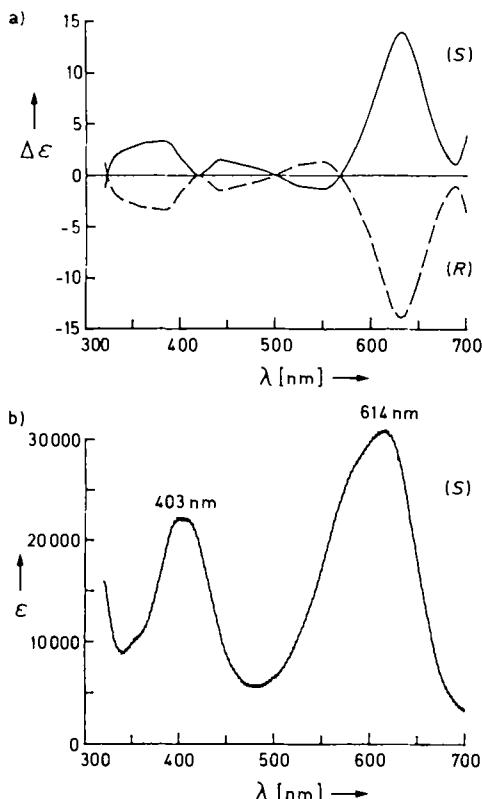
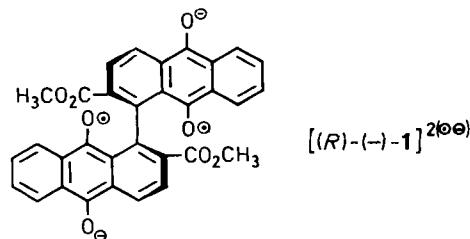


Abb. 2. Spektroelektrochemie von *(R)*-(-)-1 und *(S)*-(+)-1. a) CD-Spektren der enantiomeren Bisradikal anionen 1^{2(⊖)}. b) Elektronenspektrum von *(S)*-(+)-1^{2(⊖)}.

tionären Potential von -1600 mV. Bei einem Potential von -2200 mV bildet sich dann das Tetraanion 1^{4⊖}. Sein Absorptionsspektrum weist eine intensive Bande bei λ_{max} = 490 nm mit einer bis 800 nm reichenden Schulter auf.



Schema 1. 1^{2(⊖)} als Bisradikal anion.

Das Dianion 1^{2(⊖)} ist ein Bisradikal anion (Schema 1), wie der Vergleich seines Elektronenspektrums (Abb. 2b) mit den durch UV/VIS-Spektroelektrochemie erhaltenen Spektren von 9,10-Anthrachinon 6 (Abb. 3) eindeutig zeigt. Am intensivsten absorbiert das Radikal anion 6[⊖] bei λ_{max} = 390, 410 und 540 nm. Das Dianion 6^{2⊖} hat seine intensivste Bande bei λ_{max} = 480 nm und eine schwächere Absorption bei 645 nm.

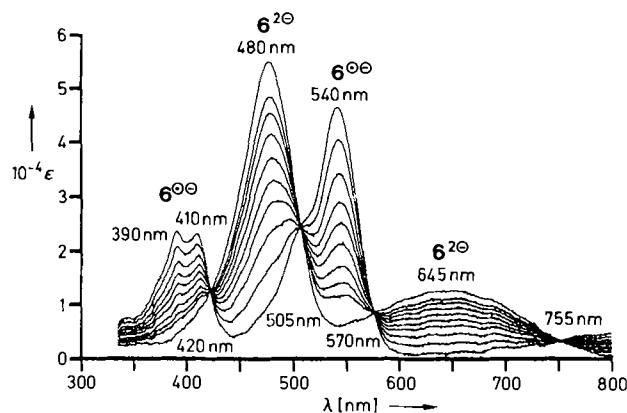


Abb. 3. UV/VIS-Spektroelektrochemie von 6, Potentialbereich 0 bis -2300 mV.

Die CD-Spektren elektrochemisch erzeugter Ionen von (R) -(-)-1 und (S) -(+)-1 wurden über den Potentialbereich 0 bis -2200 mV aufgenommen. Abbildung 2a zeigt die CD-Spektren der beiden Enantiomere $1^{2(\ominus\ominus)}$, die bei einem stationären Potential von -1600 mV erzeugt wurden^[11]. (S) -1 $^{2(\ominus\ominus)}$ weist ein positives $\Delta\epsilon$ für die längstwellige Absorption auf, bei (R) -1 $^{2(\ominus\ominus)}$ hat die entsprechende Bande einen negativen $\Delta\epsilon$ -Wert gleicher Intensität. Das bei einem Potential von -2200 mV erzeugte Tetraanion (S) -(+)-1 $^{4\ominus}$ hat für die intensive Bande bei $\lambda_{\max} = 490$ nm einen positiven $\Delta\epsilon$ -Wert. Eine weitere Bande mit positivem $\Delta\epsilon$ wird bei 630 nm beobachtet.

Der Reaktionszyklus zwischen Bianthrachinon 1 und Bisradikalanion $1^{2(\ominus\ominus)}$ ist über mehrere Meßzyklen elektrochemisch reversibel. Racemisierung konnte dabei nicht beobachtet werden. Bei der elektrochemischen Bildung des Tetraanions $1^{4\ominus}$ mit Bu_4NPF_6 als Leitsalz lässt sich dagegen bereits nach dem ersten Cyclus eine chemische Folgereaktion feststellen^[12].

Eingegangen am 17. August,
veränderte Fassung am 12. Oktober 1987 [Z 2402]

- [1] J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 1-5, Academic Press, New York 1983-1985.
- [2] a) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* 180 (1984) 385; b) R. J. Cave, P. Siders, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 90 (1986) 1436.
- [3] Einige Untersuchungen zu diesem Thema: a) B. Grossman, R. G. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4230; b) N. A. P. Kane-Maguire, R. M. Tollison, D. E. Richardson, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 499; c) M. Hatano, T. Nozawa, S. Ikeda, T. Yamamoto, *Makromol. Chem.* 141 (1979) 11; d) G. B. Porter, R. H. Sparks, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1094; e) D. A. Geselowitz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4525; f) Y. Kaizu, T. Mori, H. Kobayashi, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 332; g) B. Pispisa, A. Palleschi, M. Bateri, S. Nardini, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1767; h) P. Osvath, A. G. Lappin, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 195.
- [4] Bei Redoxtitration von löslichem Ferredoxin, isoliert aus Spinatblättern, wurde die CD-Spektroskopie als analytische Detektionsmethode eingesetzt. Strukturzuordnungen wurden nicht vorgenommen: F. M. Hawridge, B. Ke, *Anal. Biochem.* 78 (1977) 76.
- [5] a) J. Bindl, P. Seitz, U. Seitz, E. Salbeck, J. Salbeck, J. Daub, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1747; b) sämtliche Potentiale sind auf Ferrocen (FOC) bezogen; c) Übersicht zur UV/VIS-Spektroelektrochemie: T. Kuwana, W. R. Heineman, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 241.
- [6] J. Bindl, G. Pilidis, J. Daub, *Angew. Chem.* 96 (1984) 294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 314; J. Daub, L. Jakob, J. Salbeck, Y. Okamoto, *Chimia* 39 (1985) 393.
- [7] F. Bell, D. H. Waring, *J. Chem. Soc.* 1949, 1579.
- [8] F. Bell, W. H. D. Morgan, *J. Chem. Soc.* 1950, 1963; vgl. auch R. Kuhn, O. Albrecht, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 464 (1928) 91.
- [9] Physikalische Daten von rac-1, (R)-(-)-1 und (S)-(+)-1. rac-1: $F_p = 259$ 260°C; IR (KBr): $\bar{v} = 3080, 2970, 1740, 1680, 1595, 1575, 1320, 1270, 1230, 1150, 1005, 955, 725$ cm $^{-1}$; (R)-(-)-1: $[\alpha]_D^{20} = -132$ ($c = 0.25$, CH₃CN), $F_p = 198$ °C; (S)-(+)-1: $[\alpha]_D^{20} = +124$ ($c = 0.37$, CH₃CN), $F_p = 200$ °C.

- [10] S. Yamada, H. Akimoto, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3967; H. Akimoto, S. Yamada, *Tetrahedron* 27 (1971) 5999.
- [11] Die CD-Spektren der beiden Enantiomere wurden an dieselbe Nulllinie angepaßt.
- [12] Um Reversibilität bis zur Bildung des Tetraanions beobachten zu können, muß Me₄NBF₄ als Leitsalz verwendet werden.

Neuer Typ eines ungesättigten triangulo-Übergangsmetallclusters und Homogenkatalysators

Von Hans-Jürgen Haupt*, Peter Balsaa und Ulrich Flörke

Die Synthese von $[Re_3(CO)_6(\mu_3-H)_2(\mu-P(C_6H_5)_2)]$ 2 mit 44 Clustervalenzelektronen (CVE) schließt die Lücke zwischen den bekannten triangularen Übergangsmetallclustern mit 48 und 46 CVE einerseits und denjenigen mit 42 CVE andererseits (Abb. 1). Für die Cluster mit 48 CVE (drei kovalente M-M-Einfachbindungen) existieren zahlreiche Beispiele (z. B. $[M_3(CO)]_2$, $M = Fe, Ru, Os$), die mit 46 CVE (eine Doppel- und zwei Einfachbindungen) sind zumindest in $(NEt_4)[Re_3(CO)_9(\mu-H)_4(L)]$, $L = P(C_6H_5)_3, C_5H_5N^{11}$ und $[Co_3(\mu_5-C_5Me_5)_3(\mu_3-CO)_2]$ ^[12] verwirklicht; für die mit 42 CVE (drei Doppelbindungen) gibt es die Re_3X_9 -Struktureinheit ($X = Cl, Br, I$)^[3] als Beispiel.

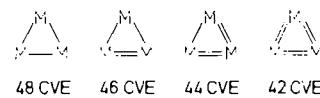
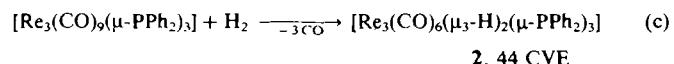
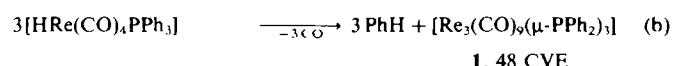
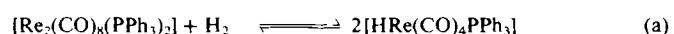


Abb. 1. Clustervalenzelektronen (CVE) in dreikernigen Übergangsmetallclustern, die die 18-Valenzelektronenregel für Übergangsmetallatome M erfüllen.

2 ist jedoch nicht nur im Hinblick auf Cluster mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen^[4] bindungstheoretisch von Interesse, sondern auch als potentielles Hydrierungssagens. Dabei interessiert insbesondere seine mögliche Eignung als Homogenkatalysator^[5].

Die Clusterverbindung 2 ließ sich aus den Dirhenium-edukten $[Re_2(CO)_8(PPh_3)_2]$, $[Re_2(CO)_8(\mu-H)(\mu-PPh_2)]$ ^[6] und $[Re_2(CO)_8(\mu-PPh_2)_2]$ erhalten. Die beiden phosphidoverbrückten Edukte mußten dazu thermolysiert werden, während beim nichtverbrückten Edukt die Hydrogenolyse bei 210°C erfolgreich war [Gl. (a)-(c)]. Die beiden Produkte 1



und 2 wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen^[7,8] identifiziert, die μ_3 -Hydrido-Brücken in 2 ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Der Cluster 2 (Abb. 2) weist drei vergleichbare Re-Re-Bindungen mit Mehrfachbindungscharakter auf. Dies deutet darauf hin, daß die vier π -Elektronen im Rheniumdreiring nicht, wie in Abbildung 1 skizziert, lokalisiert sind. Der Doppelbindungscharakter der Re-Re-Bindungen in 2

[*] Prof. Dr. H.-J. Haupt, Dr. P. Balsaa, Dr. U. Flörke
Anorganische Chemie der Universität – Gesamthochschule
Warburger Straße 100, D-4790 Paderborn