

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 $1^{2(\odot\ominus)}$, die bei einem stationären Potential von -1600 mV erzeugt wurden^[11]. (S)- $1^{2(\odot\ominus)}$ weist ein positives $\Delta\epsilon$ für die längstwellige Absorption auf, bei (R)- $1^{2(\odot\ominus)}$ 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 Reaktionscyclus zwischen Bianthrachinon 1 und Bisradikalanion $1^{2(\odot\ominus)}$ ist über mehrere Meßcyclen 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 Folge-reaktion 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 Redoxitationen von löslichem Ferredoxin, isoliert aus Spinatblättern, wurde die CD-Spektroskopie als analytische Detektionsmethode eingesetzt. Strukturzuordnungen wurden nicht vorgenommen: F. M. Hawkrige, 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): $\tilde{\nu} = 3080, 2970, 1740, 1680, 1595, 1575, 1320, 1270, 1230, 1150, 1005, 955, 725$ cm^{-1} ; (R)-(-)-1: $[\alpha]_D^{20} = -132$ ($c = 0.25$, CH_3CN), $F_p = 198^\circ\text{C}$; (S)-(+)-1: $[\alpha]_D^{20} = +124$ ($c = 0.37$, CH_3CN), $F_p = 200^\circ\text{C}$.

- [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 Me_4NBF_4 als Leitsalz verwendet werden.

Neuer Typ eines ungesättigten triangulo-Übergangsmetallclusters und Homogenkatalysators

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

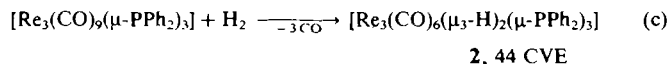
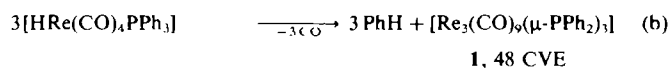
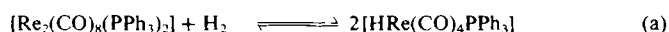
Die Synthese von $[\text{Re}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3]$ 2 mit 44 Clustervalenzelektronen (CVE) schließt die Lücke zwischen den bekannten triangularen Übergangsmetallclustern mit 48 und 46 CVE einerseits und denjenigen mit 42 CVE andererseits (Abb. 1). Für die Cluster mit 48 CVE (drei kovalente M-M-Einfachbindungen) existieren zahlreiche Beispiele (z. B. $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$), die mit 46 CVE (eine Doppel- und zwei Einfachbindungen) sind zumindest in $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_4(\text{L})]$, $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{[1]}$ und $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-C}_5\text{Me}_5)_3(\mu_3\text{-CO})_2]^{[2]}$ verwirklicht; für die mit 42 CVE (drei Doppelbindungen) gibt es die Re_3X_9 -Struktureinheit ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[3] als Beispiel.



Abb. 1. Clustervalenzelektronen (CVE) in dreieckigen 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 Hydrierungsagens. Dabei interessiert insbesondere seine mögliche Eignung als Homogenkatalysator^[5].

Die Clusterverbindung 2 ließ sich aus den Dirheniumedukten $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)]^{[6]}$ und $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ 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 Rheniumdreieck 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

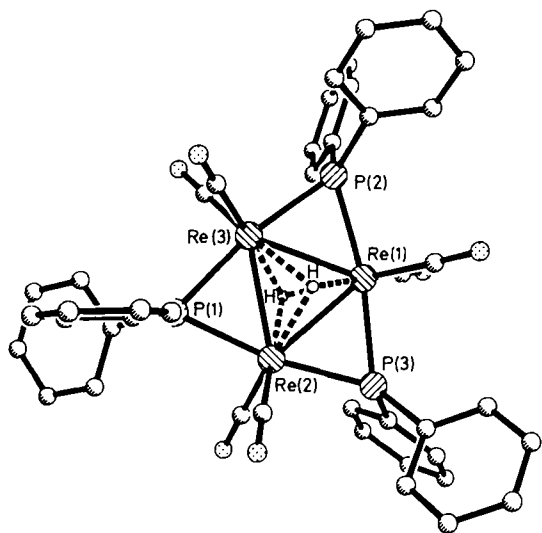


Abb. 2. Struktur von 2 im Kristall.

wird durch Gegenüberstellung der Re-Re-Bindungslängen von Re-Clustern mit unterschiedlicher CVE-Zahl (Tabelle 1) ersichtlich (vgl. dazu auch die Werte für Re-Re-Doppelbindungen in ¹⁹). Folgen der kürzeren Re-Re-Bindungen sind eine Verkleinerung des Bindungswinkels Re-(μ-P)-Re um 3(1)° und eine Reduzierung der Re-(μ-P)-Bindungslängen. Einer alternativen Beschreibung von 2 als System mit zwei π-Elektronen (Analogon zum Cyclopropenyl-Kation), w_zs einer Formulierung als [Re₃(CO)₆(μ-PPh₂)₃]²⁺·2H⁺ entsprechen würde, wird aufgrund der ¹H-NMR-Daten, der abgeschätzten Re-H-Bindungslänge^[8] und dem Verhalten von 2 als Nichtelektrolyt in Dichlormethan geringe Bedeutung beigemessen.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm].

Verbindung	CVE	d(Re-Re)	d(Re-(μ-Y))	Lit.
1	48	291.4(4) [a]	2.422(20) [b]	[7]
2	44	273.0(1)	2.369(6) [b]	[8]
[Re ₃ (CO) ₆ (PPh ₃) ₃ (μ-H)] ⁺	46	279.7(1) [c]	2.481(2) [d]	[1]
		319.3(1)		
		323.4(1)	1.84 [a, e]	

[a] Mittelwert; [b] Y = P; [c] d(Re=Re); [d] d(Re-PPh₃); [e] Y = H.

Phosphidoverbrückungen wie die in 2 werden neuerdings oft verwendet, um Metalle stabil zu verklammern^[4,10]. Erste Experimente zur Bestimmung der homogenkatalytischen Eigenschaft von 2 (Hydrierung von Cyclohexen in Tetrahydrofuran) haben TON-Werte [Cyclen h⁻¹] von 63 (20°C) und 285 (60°C) ergeben^[11]. Durch Analyse der Aktivierungsenergien bei Hydrierungen mit diesen und anderen löslichen Hydridorheniumkomplexen sollen die Voraussetzungen geschaffen werden, um Hydride-verknüpfungstypen hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität bewerten und vergleichen zu können.

Arbeitsvorschriften

Hydrogenolyse: Eine Lösung von 0.5 g (0.45 mmol) [Re₂(CO)₆(PPh₃)₂] in 9 mL wasserfreiem Xylol wurde in einen Stahlautoklaven gegeben; anschließend wurde ein Wasserstoffdruck von 2 × 10⁵ Pa bei Raumtemperatur eingestellt. Die Reaktion lief bei 210°C in 4 d ab. Die Produkte wurden dickschichtchromatographisch (Laufmittel CHCl₃/n-Hexan 3/2) getrennt. Aus der roten Fraktion isolierte man von 0.02 g (5%) 1, aus der orangefarbenen 0.1 g (26%) 2 (Zers. >250°C). Analysendaten von 2: M⁰(¹⁸⁷Re) = 1268 (150°C Verdampfungstemperatur; 70eV-EI-MS; IR (ν_{CO}, KBr): 1974 (s), 1938 (s) cm⁻¹; NMR (CDCl₃): ¹P{¹H} (Standard H₃PO₄): δ = 198.2 (s, μ-P); ¹H: δ = 7.45 (m, 30 H, Ph), -18.20 (q, 2 H, μ₃-H), J(PH) = 7.3 Hz. Analysen-

daten von 1: ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 56.53 (s, μ-PPh₂), entspricht dem Literaturwert [7].

Thermolysen: 0.08 g (0.1 mmol) [Re₂(CO)₆(μ-H)(μ-PPh₂)] [6] in 3 mL Xylol wurden in einem Gaseinschlußrohr (Innenvolumen ca. 10 mL) 1 d auf 230°C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum abdestilliert, das verbleibende gelbbraune Feststoffgemisch in 2 mL Chloroform gelöst und eine Kristallabscheidung mit der Dampfdruckausgleichsmethode (CHCl₃/n-Pentan) erreicht: 0.02 g (25%) orangefarbene Kristalle von 2 und 0.04 g (50%) weißes Kristallgemisch bestehend aus Edukt und [Re₂(CO)₆(μ-PPh₂)₂], die durch Vergleich ihrer ³¹P-NMR-Daten mit denen von Vergleichssubstanzen identifiziert wurden. Durch analoges Behandeln von 0.26 g (0.27 mmol) [Re₂(CO)₆(μ-PPh₂)₂] wurde ebenfalls 2 erhalten.

Eingegangen am 26. Juni,
veränderte Fassung am 15. September 1987 [Z 2312]

CAS-Registry-Nummern:

1: 18757-73-8 / 2: 112373-66-7 / [Re₂(CO)₆(PPh₃)₂]: 14172-94-2 / Cyclohexen: 110-83-8.

- [1] T. Beringhelli, G. D'Alfonso, M. Freni, G. Ciani, A. Sironi, H. Molinari, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2691.
- [2] L. F. Dahl, A. D. Rae, R. L. Bedard, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5924.
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley, New York 1980, S. 1097.
- [4] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56.
- [5] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* 85 (1985) 171.
- [6] H.-J. Haupt, P. Balsaa, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 548 (1987) 151.
- [7] H.-J. Haupt, P. Balsaa, U. Flörke, *Inorg. Chem.* 27 (1988), im Druck.
- [8] H.-J. Haupt, U. Flörke, P. Balsaa, *Acta Crystallogr. Sect. C* 43 (1987), im Druck.
- [9] W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 55.
- [10] G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* 99 (1987) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 743.
- [11] Die homogenkatalytischen Hydrierungen wurden in einem Stahlautoklaven (200 mL) unter folgenden Standardbedingungen durchgeführt: 1.0 MPa H₂-Druck, 20 mL Cyclohexen in wasserfreiem Tetrahydrofuran (1 mol L⁻¹): [Re₃(CO)₆(μ₃-H)₂(μ₂-PPh₂)₃] (5 × 10⁻³ g; 1.95 × 10⁻⁴ mol L⁻¹).

Die photochemische Reaktion von [(CO)₄Co(SiEt₃)] mit Ethylen und ihre Bedeutung für die Katalyse der Hydrosilylierung von Alkenen durch Carbonylcobalt-Komplexe**

Von Friedrich Seitz und Mark S. Wrighton*

Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

Bisher nahm man an, daß die Übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierung von Alkenen nach dem Chalk-Harrod-Mechanismus (Schema 1) verläuft^[1-3]. Er enthält als Schlüsselschritte die Insertion eines Alkens in eine M-H-Bindung [Schritt (3)] und die reduktive Eliminierung eines Alkyl- und eines Silyl-Liganden unter Bildung eines Alkylsilans [Schritt (5)]. Während die Insertion von Alkenen in M-H-Bindungen gut belegt ist^[4], wurde die reduktive Eliminierung eines Alkylsilans nur bei [(CO)₄Fe(alkyl)(SiR₃)] beobachtet^[5]. Zudem verläuft diese Reaktion bei 298 K nur langsam. Wichtiger ist, daß der Mechanismus von Schema 1 die Bildung von Alkenylsilanen, die bei Hydrosilylierungen häufig als Nebenprodukte auftreten^[6-9], nicht erklären kann.

Ein alternativer Mechanismus (Schema 2) wurde für die photokatalysierte Hydrosilylierung mit Fe(CO)₅^[6],

[*] Prof. Dr. M. S. Wrighton

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

Dr. F. Seitz

BASF AG, Kunststofflaboratorium
D-6700 Ludwigshafen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Office of Naval Research (USA) und der National Science Foundation (USA) gefördert.