

Die Werte für die Enantiomerenüberschüsse *ee* und die Umsätze bei 30, 38 und 60 °C (Tabelle 2) zeigen, daß die gleichen *ee*-Werte wie bei anderen Regenerationsverfahren beobachtet werden: TBADH und S-ADH erreichen mindestens 99%, HLADH 96% für den (*S*)-Alkohol. PhEDH liefert bevorzugt den (*R*)-Alkohol (96% *ee*). Die hohen En-

Tabelle 2. Umsatz *x* und Enantiomerenüberschuß *ee* bei der enzymatischen Reduktion von 4-Phenyl-2-butanon mit Formiat-getriebener redoxkatalytischer in-situ-Cofaktorregeneration [a].

Enzymaktivität [U] [b]	Cofaktor-Konz. [mM]	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h] [c]	<i>x</i> [%]	<i>ee</i> [%]
HLADH [9]	NAD <sup>+</sup> [1]	30	24	90	96 ( <i>S</i> )
HLADH [9]	NAD <sup>+</sup> [1]	38	24	75	96 ( <i>S</i> )
TBADH [5]	NADP <sup>+</sup> [1]	30	24	24	>99 ( <i>S</i> )
TBADH [5]	NADP <sup>+</sup> [1]	38	24	45	>99 ( <i>S</i> )
TBADH [5]	NADP <sup>+</sup> [1]	60	5	75	>99 ( <i>S</i> )
PhEDH [20]	NADP <sup>+</sup> [1]	30	45	76	96 ( <i>R</i> )
PhEDH [20]	NADP <sup>+</sup> [1]	38	24	81	96 ( <i>R</i> )
S-ADH [20]	NAD <sup>+</sup> [1]	30	43	89	>99 ( <i>S</i> )

[a] Bedingungen wie in Abb. 2. [b] Einheiten immer bezüglich 4-Phenyl-2-butanon. [c] Zeit, von der an die Änderung des Umsatzes nicht mehr signifikant war.

antiomerenüberschüsse bestätigen überzeugend, daß die Reaktion selektiv über das Enzym verläuft und kein direkter Hydridtransfer vom intermediären Hydridorhodiumkomplex auf das Keton erfolgt. Dies trifft nicht nur für ein Formiat/Substrat-Verhältnis von 2:1, sondern sogar für ein Verhältnis von 15:1 zu. Nur im Falle von HLADH haben wir für ein Formiat/Substrat-Verhältnis von 15:1 einen etwas geringeren Enantiomerenüberschuß beobachtet. Der direkte Hydridtransfer vom Hydridokomplex auf das Keton in Abwesenheit von Cofaktor und Enzym führt bei 25 °C nach 52 h nur zu einem Umsatz von 7%, bei 30 °C steigt der Umsatz nach 45 h auf 13%. Selbst bei 60 °C kann der direkte Hydridtransfer nicht mit der enzymatischen Reaktion konkurrieren, wie der Enantiomerenüberschuß von 99% bei der Verwendung von TBADH zeigt. Für alle untersuchten Enzyme gilt, daß der höchste Umsatz bereits für ein Formiat/Substrat-Verhältnis von 2:1 erreicht wird. Im Falle von äquimolaren Konzentrationen ist der Umsatz nach der gleichen Zeit etwa 30% niedriger. Eine eventuelle Enzyminhibierung durch den Rhodiumkomplex können wir nach eingehenden Untersuchungen ausschließen. Dazu haben wir die vier Enzyme mit dem Rhodiumkomplex (0.5 mM) bei 30 °C 5 min, 1 h, 8 h und 24 h vorinkubiert, dann die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten gemessen und mit denen in Abwesenheit des Rhodiumkomplexes verglichen. Es wurde keinerlei Beeinflussung beobachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit unter Anwendung unserer nicht-enzymatischen Cofaktorregeneration war unter sonst gleichen Bedingungen gewöhnlich höher als bei Verwendung der Regenerationsmethode der gekoppelten Substrate unter Verwendung von Ethanol (HLADH) oder Isopropylalkohol (TBADH, PhEDH) als Cosubstrate. So wurde beispielsweise mit HLADH in Gegenwart von Ethanol als Cosubstrat bei 25 °C nach 24 h ein Umsatz von nur 33% erzielt.

Die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes unterscheidet sich für die vier Enzyme: Während HLADH und S-ADH bereits bei 30 °C das Umsatzoptimum erzielen, hat PhEDH ihr Optimum bei 35 °C und TBADH bei 60 °C. Im Falle von HLADH untersuchten wir ferner den Einfluß von Dioxan als Cosolvens. Während ein Zusatz von bis zu 5% Dioxan den Umsatz nur geringfügig erniedrigt, sinkt der Umsatz bei höheren Konzentrationen stark. Der Enantiomerenüberschuß hingegen bleibt fast unverändert.

Wir werden dieses System nun in einem Enzymmembranreaktor unter Verwendung der von uns synthetisierten waserlöslichen hochmolekularen Rhodiumkomplexen als Redoxkatalysatoren einsetzen<sup>[5, 6, 9]</sup>.

Eingegangen am 22. Juni 1992 [Z 5420]

- [1] C. Wandrey, R. Wichmann, A. F. Bückmann, M.-R. Kula, *Umschau* **1984**, *84*, 88–91; C. Wandrey, R. Wichmann, W. Berke, M. Morr, M.-R. Kula, *Prepr. 3rd Eur. Congr. Biotechnol.* **1984**, 239–244; C. Wandrey, R. Wichmann in *Enzymes and Immobilized Cells in Biotechnology* (Hrsg.: A. I. Laskin), Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, USA, **1985**, S. 177–208; M.-R. Kula, C. Wandrey, *Methods Enzymol.* **1986**, *136*, 9–21; D. Vasic-Racki, M. Jonas, C. Wandrey, W. Hummel, M.-R. Kula, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1989**, *31*, 215–222; H. Schütte, J. Floßdorf, H. Sahn, M.-R. Kula, *Eur. J. Biochem.* **1976**, *62*, 151–160; Z. Shaked, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7104–7108.
- [2] T. R. Röthig, K. D. Kulbe, F. Bückmann, G. Carrea, *Biotechnol. Lett.* **1990**, *12*, 353–356; E. Keinan, E. K. Hafeli, K. K. Seth, R. Lamed, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 162–169.
- [3] R. Ruppert, S. Herrmann, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6583–6586.
- [4] R. Ruppert, S. Herrmann, E. Steckhan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1150–1151.
- [5] E. Steckhan, S. Herrmann, R. Ruppert, E. Dietz, M. Frede, E. Spika, *Organometallics* **1991**, *10*, 1568–1577.
- [6] E. Steckhan, M. Frede, S. Herrmann, R. Ruppert, E. Spika, E. Dietz, *DECHEMA-Monographien* **1992**, *125*, 723–752.
- [7] W. Hummel, *Biotechnol. Lett.* **1990**, *12*, 403–408; W. Hummel, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1990**, *34*, 15–19; C. W. Bradshaw, W. Hummel, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1532–1536.
- [8] W. Hummel, unveröffentlicht.
- [9] E. Steckhan, S. Herrmann, R. Ruppert, J. Thömmes, C. Wandrey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 445–447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 388–390.

## Molekulares Schalten durch Elektronenübertragung – das Spiroperimidin/Chinonimin-System\*\*

Von Josef Salbeck, Vitaly N. Komissarov, Vladimir I. Minkin und Jörg Daub\*

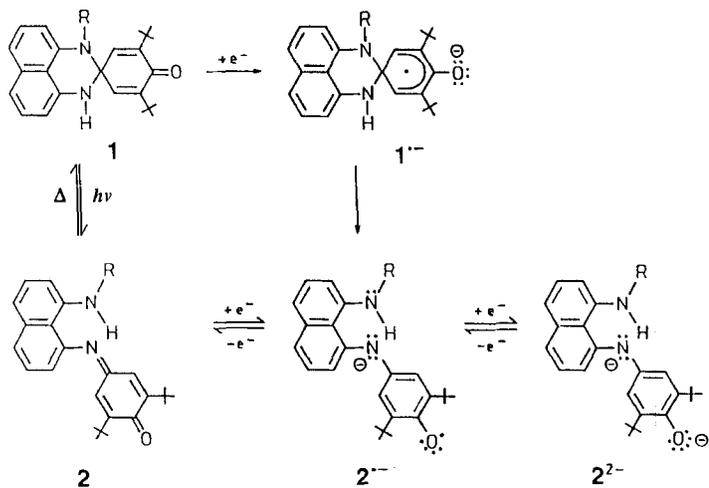
Bausteine für molekulare Informationsspeicher, Sensoren und Schalter enthalten Teilstrukturen mit Bi- oder Multistabilitäten, wobei funktionellen Farbstoffen herausragende Bedeutung zukommt<sup>[1, 2]</sup>. Nach bisherigen Untersuchungen zeigt Spiroperimidin **1** photochromes Verhalten mit photochemischer Hinreaktion zu Chinonimin **2** ( $\lambda_{\text{max}} = 615 \text{ nm}$ ) und thermischer Rückreaktion **2** → **1** (Schema 1)<sup>[3]</sup>. Im folgenden berichten wir über reversible Umlagerungen **1/2** unter elektrochemischer Aktivierung.

Das Cyclovoltammogramm von **1** (Abb. 1 a) zeigt ein irreversibles Reduktionssignal [ $E_p^r = -2150 \text{ mV}$  vs Ferrocen (Fc)] mit zwei deutlich zu positiveren Potentialen verschobenen Rückoxidationssignalen ( $E_p^{o1}$  und  $E_p^{o2}$ ) und einem ausgeprägten Überkreuzungseffekt (Pfeil) von Reduktions- und Oxidationskennlinie (trace-crossing). Ein derartiger Kurvenverlauf verweist auf die Stabilität und Reaktivität der Radikalanionen und ist auf eine homogen ablaufende Disproportionierung des Radikalanions  $\text{I}^{\cdot -}$  zurückzuführen<sup>[4]</sup>.

[\*] Prof. Dr. J. Daub, Dr. J. Salbeck  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, W-8400 Regensburg

Prof. Dr. V. I. Minkin, Dr. V. N. Komissarov  
Institut für Physikalische und Organische Chemie der Universität  
Rostov on Don (Rußland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1. R = CH<sub>3</sub>.

Aus dem Dünnschichtvoltammogramm (Abb. 1 b) folgt, daß bei der Reduktion zwei Elektronen aufgenommen werden, während die beiden Rückoxidationsschritte jeweils Einelektronen-Übergänge sind. Darüber hinaus zeigt ein

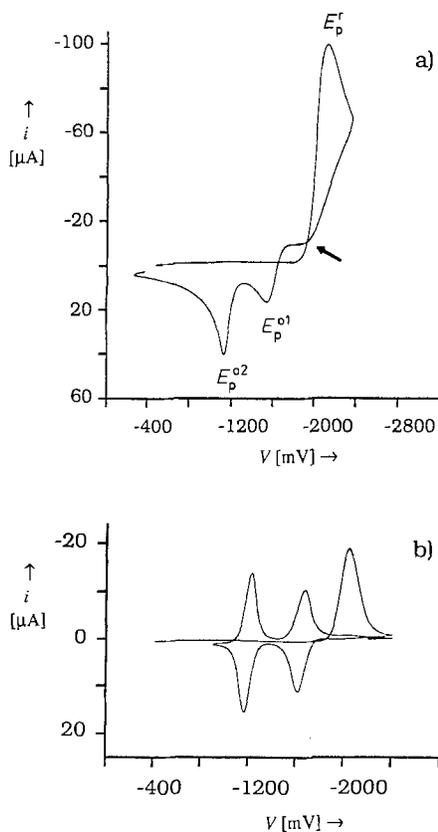


Abb. 1. Cyclovoltammetrie (CV) a) semiinfiniten Bedingungen, Reduktion von **1** und Rückoxidation (in Acetonitril/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1 M, *c* = 2.5 mm, *v* = 250 mVs<sup>-1</sup>), b) Dünnschicht-CV (Zweifachcyclus), Schichtdicke *d* = 15 µm, *v* = 25 mVs<sup>-1</sup>.

Multisweep-Experiment, daß ab dem zweiten Durchlauf für beide Rückoxidationsschritte jeweils korrespondierende Reduktionssignale vorhanden sind, während das ursprüngliche Reduktionssignal der Ausgangsverbindung nicht mehr auftritt: **1** wird somit in einem mehrstufigen Prozeß, bestehend aus elektrochemischen und chemischen Teilschritten (ECE-Schrittfolge), zum Dianion reduziert. Durch die auf der Ra-

dikalanionstufe **1**<sup>•-</sup> eintretende Valenzisomerisierung zu **2**<sup>•-</sup> wird das Acceptorvermögen der Verbindung soweit erhöht, daß das Redoxpotential für die Dianionbildung der chinoniden Form positiv zu *E*<sub>p</sub><sup>r</sup> zu liegen kommt. Im voltammetrischen Experiment beobachtet man aus diesem Grund für die erste Reduktion nur eine einzige, jedoch überhöhte Welle. Nach Spannungsumkehr, also bei der Rückoxidation des Systems, treten dagegen zwei deutlich getrennte voltammetrische Signale auf, bei denen **2**<sup>•-</sup> über **2**<sup>•-</sup> zu **2** oxidiert wird. Da in der Dünnschichtvoltammetrie das im ersten Cyclus gebildete **2** nicht von der Elektrode in die Lösung diffundieren kann und die thermische Umlagerung von **2** in **1** bei Raumtemperatur langsam ist, zeigen anschließende Folgecyclen nur noch die Reduktion von **2** über **2**<sup>•-</sup> zu **2**<sup>•-</sup> und deren Rückoxidation. Das ursprüngliche Reduktionssignal für **1** wird nicht mehr beobachtet. Der Gesamtprozeß ist in Schema 1 zusammengefaßt<sup>[5]</sup>. Der reduktiv/oxidativ induzierte Cyclus **1** → **2**<sup>•-</sup> → **2**<sup>•-</sup> → **2** wurde außerdem durch UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie bestätigt. Mit dieser Meßanordnung konnte auch die thermische Rückreaktion der elektrochemisch gebildeten Chinonform zur Spiroform (**2** → **1**) nachgewiesen werden, womit die völlige Reversibilität des Gesamtzyclus bewiesen ist. Die Einheitlichkeit der Umwandlungen ist durch das Auftreten von isobestischen Punkten charakterisiert. Elektrochemische und spektroskopische Daten der einzelnen Spezies und Intermediate sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Reduktionspotentiale *E*<sub>1/2</sub> und Lage der Absorptionsbanden λ [Medium: Acetonitril/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 M)].

Verbindung	<i>E</i> <sub>1/2</sub> [mV] [a]	λ [nm]
<b>1</b>	-2150 [b]	229, 330, 340, 400
<b>2</b>	-1230	218, 304, 595
<b>2</b> <sup>•-</sup>	-1705	347, 525, 800
<b>2</b> <sup>•-</sup>		209, 260 (s), 336, 415

[a] *E*<sub>1/2</sub> (vs Fc). [b] Peakpotential, irreversibel.

Die Spektroelektrochemie liefert noch weitere Hinweise auf den Mechanismus der elektrochemisch induzierten Valenzisomerisierung nach Schema 2: Mit Hilfe von Derivativ-

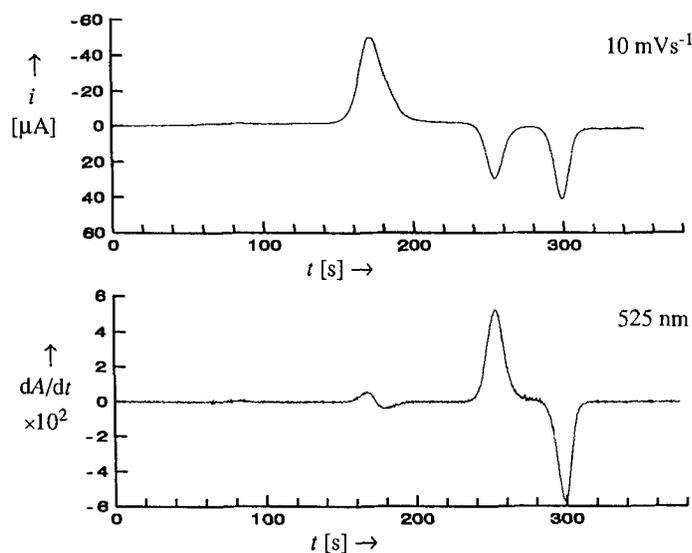


Abb. 2. Derivativ-Voltabsorptometrie während der Reduktion von **1** und der Rückoxidation von **2**<sup>•-</sup> zu **2**. Oben: Dünnschicht-CV in Strom/Zeit(*i/t*)-Darstellung (in Acetonitril/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1 M, *c* = 2.5 mm, *v* = 10 mVs<sup>-1</sup>); unten: gleichzeitig registriertes Derivativ-Voltabsorptogramm bei 525 nm.

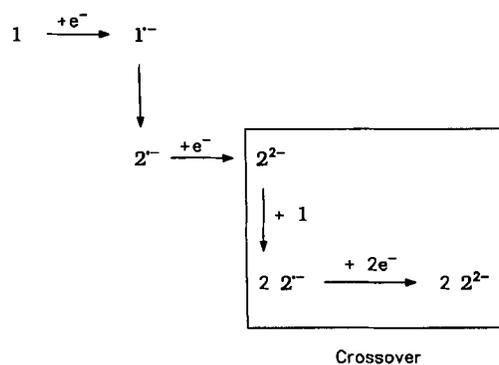
Voltabsorptometrie, bei der die 1. Ableitung des Absorptionssignals bei einer festen Wellenlänge während eines Potentialscans aufgezeichnet wird<sup>[6]</sup>, läßt sich zeigen, daß bei der Reduktion von **1** zu  $2^{2-}$  das Chinonimin-Radikal-anion  $2^{\cdot-}$  durchlaufen wird.

In Abbildung 2 ist das Signal bei 525 nm, der Lage der intensivsten Absorption von  $2^{\cdot-}$ , zusammen mit dem gleichzeitig registrierten Dünnschichtvoltammogramm dargestellt. In der Derivativ-Voltabsorptometrie ist ein positiver Peak mit dem Auftreten und ein negativer mit dem Verschwinden einer Spezies verknüpft. Somit tritt zusammen mit dem Signal der Reoxidation von  $2^{2-}$  zu  $2^{\cdot-}$  im Cyclovoltammogramm ein positiver Peak im Derivativ-Voltabsorptogramm bei 525 nm auf, während die Weiteroxidation von  $2^{\cdot-}$  zu **2** bei dieser Wellenlänge von einem negativen Peak begleitet wird. Während der Reduktion der Spiroperimidin-Verbindung **1** zum Chinonimin-Dianion  $2^{2-}$  ist nun der interessante Effekt einer sinusförmigen Welle im Derivativ-Voltabsorptogramm zu sehen, d.h. im Verlauf dieser Reduktion wird intermediär eine Spezies mit einer Absorption bei 525 nm gebildet. Die Interpretation, daß dieses Intermediat das Chinonimin-Radikal-anion  $2^{\cdot-}$  ist, wird dadurch gestützt, daß sich bei 800 nm, der Lage der zweiten Absorptionsbande von  $2^{\cdot-}$  der gleiche Effekt zeigt.

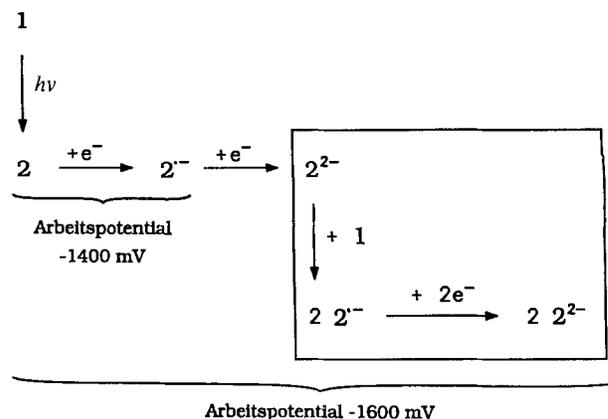
Das bei der Reduktion von **1** gebildete  $1^{\cdot-}$  wandelt sich rasch in  $2^{\cdot-}$  um, welches bei dem vorliegenden Potential an der Elektrode sofort zu  $2^{2-}$  weiterreduziert wird.  $2^{2-}$  reagiert außerdem in einer homogenen Redoxreaktion mit weiterem **1** zu zwei Molekülen  $2^{\cdot-}$ , die wiederum an der Elektrode zu  $2^{2-}$  weiterreduziert werden (Schema 2). Der umrandete Redoxcyclus erklärt nun zum einen die intermediär auftretende Absorption von  $2^{\cdot-}$  und zum anderen den im Cyclovoltammogramm unter Bulk-Bedingungen auftretenden „Trace-crossing-Effekt“.

Die in Abbildung 3 dargestellte durch „Photochemie modulierte Amperometrie“ liefert einen zusätzlichen Beleg für den eben vorgestellten Mechanismus. Dabei wird in einer spektroelektrochemischen Dünnschichtzelle unter potentiostatischen Bedingungen **2** aus **1** durch Bestrahlung erzeugt (Photochromie). Ist nun ein Potential angelegt, bei welchem **2** zu  $2^{\cdot-}$  reduziert wird (siehe Schema 3 und Abb. 3c), ist ein kathodisches Stromsignal zu beobachten, das nach Abschalten des Lichtes wieder abklingt (Abb. 3a). Die langsame Abnahme der Amplitude bei nachfolgenden Lichtpulsen ist durch die Konzentrationsabnahme von **1** in der Dünnschichtzelle zu erklären.

Wird das Arbeitspotential bei der Photomodulation-Amperometrie jedoch auf einen Wert eingestellt, bei dem **2**



Schema 2. Schematische Darstellung der Zwischenstufen bei der Bildung des Chinonimin-Dianions  $2^{2-}$ .



Schema 3. Schematische Darstellung der Reaktionsabläufe beim Photomodulation-Amperometrie-Experiment.

bis zum Dianion reduziert wird, so ergibt sich der in Abbildung 3b gezeigte Befund. Ein Lichtpuls von 10 s führt wie im vorigen Experiment zu einem steilen Anstieg des Stromsignals, nach dem Schließen der Blende geht der Strom jedoch nicht auf Null zurück, sondern steigt nach anfänglichem Absinken auf ein neues Maximum und fällt erst dann langsam wieder ab. Die Photomodulation erweist sich demnach als weitere Stütze für den in Schema 2 angegebenen Mechanismus, nach dem das kathodisch erhaltene Dianion  $2^{2-}$  die Reduktion von **1** beschleunigt.

Während beim Experiment in Abbildung 3a nur die unmittelbare elektrochemische Reduktion des photochemisch gebildeten **2** zu  $2^{\cdot-}$  das Stromsignal verursachte, erfolgt beim

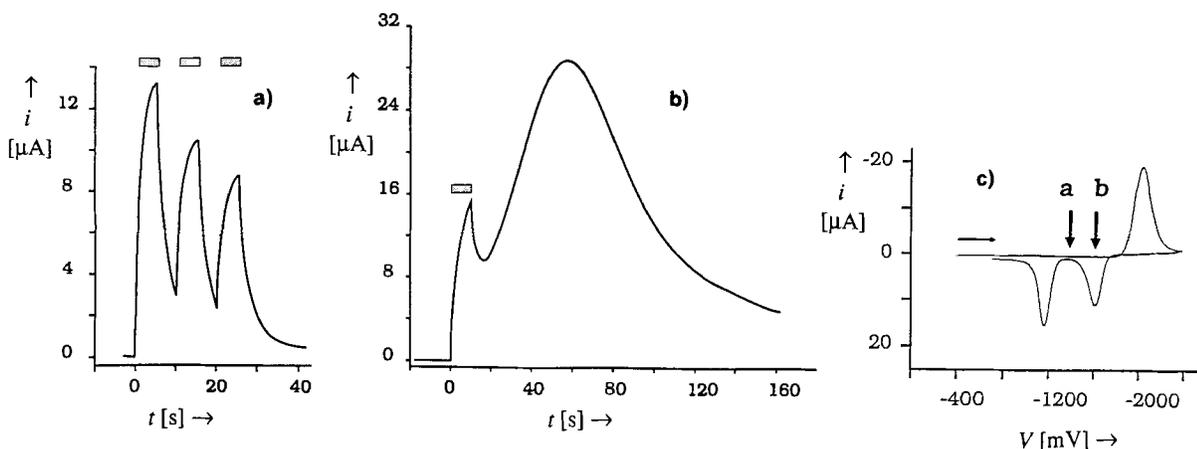


Abb. 3. Photomodulation-Amperometrie: Variation der Stromsignale während der Belichtung mit sichtbarem Licht; Filter (Schott BG 14) sind als graue Rechtecke gekennzeichnet (Acetonitril/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1 M, *c* = 2.5 mM). a) Arbeitspotential -1400 mV vs Fc; b) Arbeitspotential -1600 mV vs Fc; c) Kennzeichnung der Arbeitspotentiale a und b.

zweiten Experiment die Reduktion des photochemisch gebildeten **2** zum Dianion  $2^{2-}$  (Schema 3). Dies ist auch an der größeren Signalhöhe während der Belichtung erkennbar. Im Dunkeln läuft aber nun der homogene Redoxkreislauf weiter, bei welchem das einmal gebildete  $2^{2-}$  neutrales **1** unter Bildung von zwei Molekülen  $2^{2-}$  reduziert. Das dabei gebildete  $2^{2-}$  wird an der Elektrode weiter zu  $2^{2-}$  reduziert, bis der gesamte Inhalt der Dünnschichtzelle umgewandelt ist. Damit wird auch belegt, daß die elektrochemisch induzierte Valenzisomerisierung von **1** auf der Radikalanionstufe abläuft.

Diese Untersuchungen zeigen a) die Eigenschaften eines mehrschaltbaren Spiroperimidin/Chinonimin-Systems, b) die Anwendung der Kombinationsmethoden aus Spektroskopie und Elektrochemie für die Aufklärung des Mechanismus dieser Elektronentransferreaktion, c) den Nachweis einer Elektronentransferkatalyse durch Photomodulation-Amperometrie und d) die enge Verwandtschaft einer durch „innere Elektronenanregung“ getriebenen Photoreaktion und einer durch intermolekulare Elektronenübertragung induzierte Reaktion.

Eingegangen am 8. Mai 1992 [Z 5330]

CAS-Registry-Nummern:  
1, 120608-41-5; 2, 120570-52-7.

- [1] F. L. Carter, *Molecular Electronic Devices, Vol. 1 und Vol. 2*, Dekker, New York, 1982 bzw. 1987.  
[2] a) J. Daub, C. Fischer, S. Gierisch, J. Sixt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 217, 177; b) J. Daub, J. Salbeck, T. Knöchel, C. Fischer, H. Kunkely, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1494; c) J. Daub, C. Fischer, J. Salbeck, K. Ulrich, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 366; d) J. Daub, S. Gierisch, J. Salbeck, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3113; e) J. Achatz, C. Fischer, J. Salbeck, J. Daub, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 504.  
[3] V. N. Komissarov, V. A. Kharlanov, L. Yu. Ukhin, V. I. Minkin, *Dokl. Acad. Nauk USSR* **1988**, 301, 902 [*Chem. Abstr.* **1989**, 110, 211 855 k].  
[4] a) C. Amatore, J. Pinson, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 107, 59; b) K. Hinkelmann, J. Heinze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, 91, 243–249.  
[5] Über elektrochemisch induzierte Valenzisomerisierungen siehe: a) M. A. Fox, J. R. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7626; b) L. L. Miller, R. F. Boyer, *ibid.* **1971**, 93, 646; c) H. Kiesele, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 21, 254; d) J. R. Dodd, R. F. Winton, R. M. Pagni, C. R. Watson, J. Bloor, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7846; e) S. F. Nelsen, J. P. Gillespie, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3592; f) A. Böhm, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 688.  
[6] E. E. Bancroft, J. S. Sidwell, H. N. Blount, *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1390.

### Catecholate als $\sigma$ - und $\pi$ -Donor-Liganden: ( $\text{Et}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>[W(CO)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] und das durch CO-Abspaltung entstehende 16-Valenzelektronen-Analogon\*\*

Von Donald J. Darensbourg\*, Kevin K. Klausmeyer,  
Brian L. Mueller und Joseph H. Reibenspies

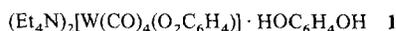
Die Insertion von Kohlendioxid in die Metall-Sauerstoff-Bindung von Metallhydroxiden, -alkoxiden und -aryloxiden ist in einer Reihe von chemischen und biochemischen katalytischen Prozessen ein wesentlicher Schritt. Zu ihnen gehören die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Epoxiden zu cyclischen Carbonaten<sup>[1]</sup> oder polymeren Materialien<sup>[2]</sup> und die Hydratisierung

[\*] Prof. Dr. D. J. Darensbourg, Dipl.-Chem. K. K. Klausmeyer, Dr. B. L. Mueller, Dr. J. H. Reibenspies  
Department of Chemistry, Texas A & M University  
College Station, TX 77843 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant 91-19737) und der Robert A. Welch Foundation gefördert.

von CO<sub>2</sub> zu Kohlensäure<sup>[3]</sup>. Bei Reaktionen, an denen anionische Alkyl- und Aryloxy(carbonyl)komplexe niedervalenter Metalle der Gruppe 6 beteiligt sind, tritt eine Labilität der Carbonylliganden auf, die zur  $\beta$ -H-Eliminierung oder zur Metallaggregation führen kann<sup>[4]</sup>. Wir berichten nun über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Carbonylcatecholatowolframkomplexen und die Auswirkungen der  $\pi$ -Donor-Eigenschaften der Catecholatoliganden auf die Reaktivität der Metallkomplexe.

Eine Lösung von [W(CO)<sub>5</sub>thf] (erhalten durch Bestrahlung von 1.9 mmol [W(CO)<sub>6</sub>] in Tetrahydrofuran) wurde in ein Schlenk-Gefäß mit 3.8 mmol (Et<sub>4</sub>N)(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH) überführt. Nach 1 h Rühren wurde das ausgefallene orangefarbene Pulver (**1**) abfiltriert (1.3 g, 90% Ausbeute) und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Das IR-Spektrum von **1** in



Acetonitril zeigt  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungen bei 1975 w, 1829 vs, 1807 m, sh und 1773  $\text{cm}^{-1}$ . Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum enthält für die CO-Liganden zwei scharfe Dubletts gleicher Intensität bei  $\delta = 217.6$  ( $J_{\text{W,C}} = 165$  Hz) und 207.5 ( $J_{\text{W,C}} = 131$  Hz).

Den endgültigen Beweis für die Struktur von **1** erbrachte eine Röntgenstrukturanalyse, deren Ergebnis in Abbildung 1 dargestellt ist<sup>[5]</sup>. Die Komplexe sind durch Wasser-

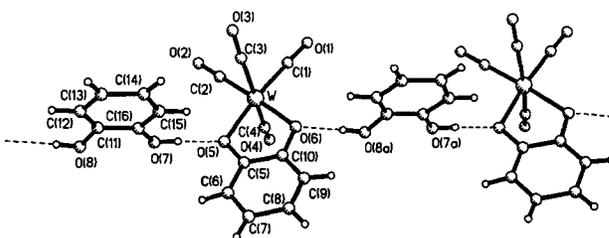
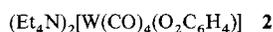


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall.

stoffbrücken zwischen den Catecholtmolekülen und den Catecholat-Ionen zu Ketten verknüpft, die Wasserstoffbrücken haben die übliche Länge (O-O 2.535(10) Å<sup>[6]</sup>), die W-O-Bindungslängen betragen 2.175(11) Å. Ein auffälliges Merkmal der Struktur ist, daß die axialen Carbonylgruppen nicht auf einer Geraden liegen (C-W-C-Winkel 167.3(8)°).

Der catecholfreie Komplex **2** wurde durch Reaktion von 1.6 mmol **1** mit drei Äquivalenten NaOMe in Acetonitril



erhalten. Das gebildete Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und überschüssiges NaOMe wurden durch Filtration über Celite entfernt und durch Addition von THF/Et<sub>2</sub>O zum Filtrat dunkelorange Kristalle von **2** (0.91 g, 82%) erhalten. Wie angenommen, sind die  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungen von **2** (IR-Spektrum in CH<sub>3</sub>CN: 1965 w, 1817 vs, 1800 m, sh und 1763  $\text{cm}^{-1}$ ) gegenüber denen von **1** zu niedrigeren Frequenzen verschoben, was zeigt, daß bei **1** auch in Lösung teilweise Wasserstoffbrücken vorliegen. In ähnlicher Weise sind die beiden <sup>13</sup>C-NMR-Dubletts (in CH<sub>3</sub>CN:  $\delta = 219.6$  ( $J_{\text{W,C}} = 159$  Hz) und 208.8 ( $J_{\text{W,C}} = 133$  Hz)) tieffeldverschoben. Wichtiger ist, daß anders als bei **1** die Carbonylliganden in **2** fluktuieren. Bei