

- [1] D. M. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 319.
- [2] Wir synthetisierten das Triflat des von Mingos et al. hergestellten Komplexes durch Reaktion (1:1) von $\text{Ti}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ mit $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, erhalten durch Einleiten von NH_3 in eine Lösung von $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (tht = Tetrahydrothiophen) in Aceton.
- [3] a) G. Verardo, A. G. Giumanini, P. Strazzolini, M. Poiana, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1501; b) T. Xu, J. Zhang, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3171.
- [4] D. Sellmann, E. Thallmair, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 337; P. A. Adcock, F. R. Keene, R. S. Smythe, M. R. Snow, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2336; W. D. Harman, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3261; T. Rappert, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1994**, 2211; W.-Y. Yeh, C.-S. Ting, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics* **1995**, *14*, 1417; E. O. Fischer, L. Knauss, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1262; R. B. King, W. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **1974**, *3*, 1339.
- [5] W. Scheider, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 801.
- [6] Kristalldaten: **1**, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{AuF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$, $M = 460.23$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.1365(8)$, $b = 12.223(2)$, $c = 13.8305(12)$ Å, $\alpha = 68.397(8)$, $\beta = 75.006(6)$, $\gamma = 89.263(10)^\circ$, $V = 1393.6$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.193$ Mg m⁻³, $F(000) = 864$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.7$ mm⁻¹, $T = -100^\circ\text{C}$. Datensammlung und -reduktion: Eine farblose Nadel ($0.32 \times 0.08 \times 0.06$ mm) wurde in Inertöl montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens Typ P4) gebracht. Insgesamt 5056 Reflexe wurden bis $2\theta = 50^\circ$ durch ω -Scans registriert, von denen 4809 unabhängig waren ($R_{\text{int}} = 0.021$). Eine auf Ψ -Scans basierte Absorptionskorrektur ergab Durchlässigkeiten von 0.79–0.89. Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop gegen F^2 verfeinert (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Angleichungs-Restraints (168) wurden bei Auslenkungsparametern benachbarter Leichtatome eingesetzt. Wasserstoffatome: starre Methylgruppen, sonst mit Riding-Modell. Der endgültige $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.044 für alle Reflexe, mit konventionellem $R(F)$ 0.027; $S = 0.84$, max. $\delta\rho$ 0.63 e Å⁻³, max. Δ/σ 0.004. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100059“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: deposit@chemcryst.cam.ac.uk).
- [7] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1986**, *19*, 46; *ibid.* **1983**, *16*, 114; *ibid.* **1981**, *14*, 102, 159; H. Schmidbaur, *ibid.* **1990**, *23*, 11; H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 391.
- [8] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544.
- [9] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 417.
- [10] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, J. Jiménez, M. P. Gómez, A. Sainz, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3457.
- [11] K. Angermaier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 559.
- [12] W. Conzelmann, W. Hiller, J. Strähle, G. M. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *512*, 169; H.-N. Adams, W. Hiller, J. Strähle, *ibid.* **1982**, *485*, 81.
- [13] a) A. Sladek, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Chem. Commun.* **1996**, 1959; b) M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler, Jr., R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6330; c) W. Schneider, K. Angermaier, A. Sladek, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 790; d) S. Ahrland, K. Dreisch, B. Norén, Å. Oskarsson, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1987**, *41*, 173; e) H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 285; f) B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, D. G. Pritchard, R. Fields, B. Beagley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 907; g) J. P. Fackler, Jr., R. J. Staples, A. Elduque, T. Grant, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 520; h) J. Kruger, H. G. Raubenheimer, R. Otte, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 232; i) H. G. Raubenheimer, R. Otte, L. Linford, W. E. van Zyl, A. Lombard, G. J. Kruger, *Polyhedron* **1992**, *11*, 893.
- [14] H. Xiao, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3699.
- [15] K. Angermaier, E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 371; S. Ahrland, B. Aurivillius, K. Dreisch, B. Norén, *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 262; D. Parker, P. S. Roy, G. Ferguson, M. M. Hunt, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 227; H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 747; S. Ahrland, K. Dreisch, B. Norén, Å. Oskarsson, *Mater. Chem. Phys.* **1993**, *35*, 281.
- [16] P. W. R. Corfield, H. M. M. Shearer, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 156.
- [17] P. G. Jones, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 823; S. Esperàs, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1976**, *30*, 527.
- [18] J. J. Guy, P. G. Jones, M. J. Mays, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 8.
- [19] Kristalldaten: **2**, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{AuNSi}$, $M = 460.23$, trigonal, Raumgruppe $R3c$, $a = 16.663(2)$, $c = 35.325(5)$ Å (hexagonale Achsen), $V = 8494$ Å³, $Z = 24$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.770$ Mg m⁻³, $F(000) = 4272$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.4$ mm⁻¹, $T = -100^\circ\text{C}$. Datensammlung und -reduktion: Siehe Lit. [6], mit folgenden Unterschieden:

farblose Tafel ($0.30 \times 0.25 \times 0.15$ mm), 3388 Reflexe, 2841 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.052$), Durchlässigkeiten 0.59–0.98. Strukturlösung: direkte Methoden. Strukturverfeinerung: Siehe Lit. [6], mit folgenden Unterschieden: Nur Au- und Si-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Butylgruppe C(9)–C(11) weist hohe Auslenkungsparameter auf und ist wahrscheinlich ungeordnet. Restraints: Zehn bei Si-C- und Butyl-C-C-Bindungslängen sowie einer zur Festlegung des Ursprungs. H-Atome nach dem Riding-Modell. Die absolute Struktur wurde bestimmt nach der Methode von H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876; der x -Parameter wurde auf $-0.05(4)$ verfeinert. Endgültiger $wR(F^2)$ 0.147, $R(F)$ 0.064; $S = 0.92$, max. $\Delta\rho$ 1.43 e Å⁻³, max. Δ/σ 0.06.

[20] P. Alejos, S. Coco, P. Espinet, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 799.

[21] M. J. Irwin, G. Jia, N. C. Payne, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, *15*, 51.

[22] Anmerkung bei der Korrektur (7. Mai 1997): Kürzlich wurden einige Gold(I)-Komplexe mit dem Imin $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ als Liganden vorgestellt: N. Schneider, A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 415.

Elektronentransfer-induzierte C-S-Bindungsspaltungen in Thioetherhenium- und -technetium-komplexen: strukturelle und chemische Belege für π -Rückbindung in C-S- σ^* -Orbitale**

Gregory E. D. Mullen, Michael J. Went, Sigrid Wocadlo, Anne K. Powell und Philip J. Blower*

Tertiäre Phosphane können als π -Acceptorliganden fungieren. Ein Modell, in dem zur Beschreibung der Rückbindung die P-C- σ^* -Orbitale den Hauptbeitrag zum π -Acceptorvermögen des Phosphanliganden liefern, könnte nützlicher sein als eines, in dem die Phosphor-d-Orbitale die Hauptacceptoren sind. Dies wird durch Ergebnisse von Strukturuntersuchungen^[1] und von Rechnungen^[2,3] unterstützt. Wegen der Analogie zwischen tertiären Phosphanen und Thioethern könnten letztere auch als π -Acceptoren in Übergangsmetallkomplexen fungieren,^[4] was jedoch aufgrund der Instabilität von Thioetherkomplexen noch nicht eingehender untersucht wurde. Strittig ist, ob Thioether signifikante π -Acceptoreigenschaften aufweisen oder nicht und ob C-S- σ^* -Orbitale eine signifikante Rolle bei der Rückbindung spielen – falls diese wirklich existiert. Thioetherkomplexe waren bisher nur in seltenen Fällen zugänglich, und daher war es nicht möglich, Rechenergebnisse experimentell zu bestätigen. Im letzten Jahrzehnt aber konnten mit dem makrocyclischen Liganden 1,4,7-Trithiacyclononan (9S3) viele homoleptische Hexathioetherkomplexe erhalten werden,^[5] und die spektroskopischen Nachweise für die π -Acidität von Thioetherliganden häuften sich.^[5] Wenn C-S- σ^* -Orbitale an diesen Bindungen beteiligt sind, sollten sich auch strukturelle Hinweise dafür finden lassen.

Wir beschreiben hier Strukturtrends in $[\text{M}(9\text{S}3)_2]^{n+}$ -Komplexen (M = Metall der Gruppen 7–12 und der ersten bis dritten Reihe der Übergangselemente; $n = 1–3$), die die Vorstellung von C-S- σ^* -Orbitalen stützen, die Elektronendichte von Metallorbitalen aufnehmen, was zu verlängerten C-S-Bindungen führt. Wir beschreiben auch Komplexe, in denen bei milden

[*] Dr. P. J. Blower, Dr. M. J. Went, G. E. D. Mullen
Departments of Biosciences and Chemistry
University of Kent
Canterbury CT2 7NJ (Großbritannien)
Telefax: Int. +1227/783059
E-mail: P. J. Blower@ukc.ac.uk
Dr. A. K. Powell, S. Wocadlo
School of Chemical Sciences
University of East Anglia, Norwich (Großbritannien)

[**] G. E. D. M. dankt dem UK Engineering and Physical Sciences Research Council für ein Stipendium. Wir danken für die Erlaubnis, den Chemical Database Service des EPSRC in Daresbury benutzen zu dürfen. Vgl. D. A. Fletcher, R. F. McMeeking, D. Parkin, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, *36*, 746–749; F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Design Autom. News* **1993**, *8*, 1 und 31–37.

Bedingungen durch diese Rückbindung die vollständige Spaltung von C-S-Bindungen ausgelöst und Ethen freigesetzt wird.

In Abbildung 1 ist die Streuung der C-S-Bindungslängen von $[M(9S3)_2]^{n+}$ -Komplexen dargestellt. Mit Ausnahme von Pt^{II} - und Co^{II} -Komplexen, die große ($> 0.02 \text{ \AA}$) geschätzte Standard-

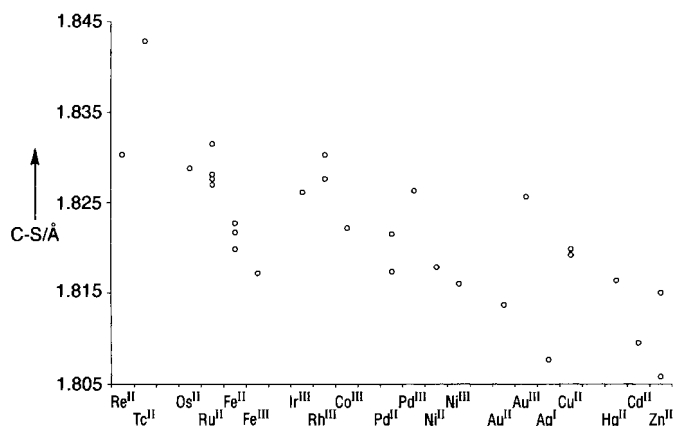


Abb. 1. Auftragung der mittleren C-S-Bindungslängen aller C-S-Bindungen in Übergangsmetallkomplexen des Typs $[M(9S3)_2]^{n+}$ nach Gruppen zusammengestellt. Wurde eine Strukturbestimmung mehrfach vorgenommen oder befand sich mehr als ein unabhängiges Molekül in der Elementarzelle, so wurde diese Struktur und dieses Molekül separat aufgeführt.

abweichungen der C-S-Bindungslängen sowie schlechte *R*-Werte aufweisen, wurden alle über Bis-9S3-Metallkomplexe publizierten Strukturen ausgewertet. Die C-S-Bindungslängen aller aufgeführten Verbindungen weisen geschätzte Standardabweichungen zwischen 0.004 und 0.020 \AA auf. Insgesamt wurden 30 Strukturen aus der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre verwendet. Es gibt einen deutlichen Zusammenhang zwischen der mittleren C-S-Bindungslänge koordinierter Thioethergruppen und der Stellung des Metallzentrums im Periodensystem. Innerhalb einer Gruppe sind die C-S-Bindungen der Komplexe mit Metallen aus der ersten Reihe der Übergangselemente gewöhnlich am kürzesten. C-S-Bindungslänge und Gesamtladung des Komplexes lassen sich nicht eindeutig miteinander korrelieren. Ordnet man den Komplexen eine idealisierte Oktaedergeometrie zu (Abb. 2) und identifiziert man die d-Orbitale als σ - (d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$, z. B. die mit e_g -Symmetrie) und π -symmetrisch (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , z. B. die mit t_{2g} -Symmetrie) bezüglich der M-S-Bindungen, so wird deutlich, daß die t_{2g} -Orbitale vollständig besetzt und daher zur Rückbindung befähigt sind. Dies gilt mit Ausnahme der Tc^{II} -, Re^{II} - und Fe^{III} -Verbindungen, die d^5 -Komplexe sind. Somit ist die π -Rückbindung eine plausible Erklärung für den Trend der C-S-Bindungslängen, weil man wegen der zunehmenden Energie der d-Orbitale eine Zunahme der Rückbindung erwarten würde. (Innerhalb des d-Blocks steigt die Energie der d-Valenzorbitale mit abnehmender Gruppennummer.)

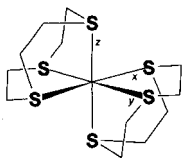


Abb. 2. Allgemeine Darstellung der idealisierten oktaedrischen Struktur von $[M(9S3)_2]^{n+}$ -Komplexen mit kartesischen Achsen, die nahezu auf den M-S-Bindungen liegen.

Diese Ansicht kann nur aufrecht erhalten werden, wenn die Orientierungen der C-S-Bindungen signifikante räumliche Überlappungen zwischen den C-S- σ^* -Orbitalen und den Donororbitalen (t_{2g}) des Metallzentrums zulassen. In Abbildung 3, die für die Chelatringe aller untersuchten Komplexe – ausgenommen sind Pd^{II} - und Au^{III} -Komplexe, die stark verlängerte axiale Metall-Schwefel-Bindungen auf-

weisen – repräsentativ ist, wird gezeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist. Bei jeder Thioethergruppe und jedem Chelatring befindet sich eine der zwei C-S-Bindungen in der Ebene eines vollständig besetzten t_{2g} -Orbitals. Das C-S- σ^* -Orbital dieser Bindung überlappt danach räumlich mit einem vollständig besetzten d-Orbital. Die andere C-S-Bindung derselben Thioethergruppe kann nicht so effektiv mit einem vollständig besetzten d-Orbital überlappen. Der visuellen Untersuchung aller Komplexe mit einem Molecular-Modeling-Programm (QUANTA, Version 4.1^[6]) zufolge befindet sich eine C-S-Bindung jeder Thioethergruppe jedes Komplexes in einer geeigneten Ebene und eine nicht. Weiterhin sind die mittleren C-S-Bindungslängen der „In-plane“-C-S-Bindungen von Komplexen mit Metallen niedriger Gruppennummern (höhere d-Orbitalenergien) signifikant länger als die mittleren C-S-Bindungslängen der „Out-of-plane“-C-S-Bindungen (Abb. 4), was mit einem höheren Besetzungsgrad der C-S- σ^* -

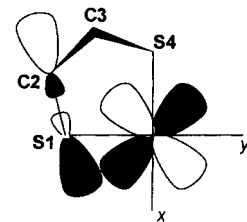


Abb. 3. Darstellung der räumlichen Überlappung von In-plane-C-S- σ^* - und t_{2g} -Orbitalen des Metallzentrums. S1, C2, S4 und das Metallzentrum liegen in einer Ebene. C3 liegt außerhalb dieser Ebene, was die effektive Überlappung des C3-S4- σ^* -Orbitals mit dem d_{xy} -Orbital des Metallzentrums verringert.

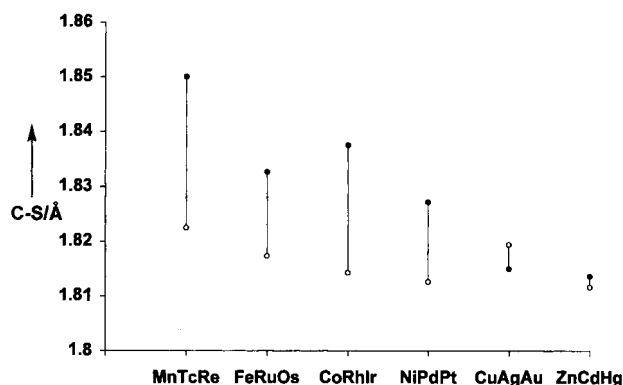
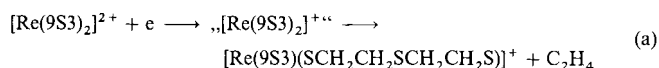


Abb. 4. Zusammenhang zwischen mittleren C-S-Bindungslängen (in-plane: schwarze Kreise, out-of-plane: leere Kreise) und Stellung des Metallzentrums im Periodensystem. Um nur einen Wert für In-plane- und Out-of-plane-C-S-Bindungen angeben zu müssen, sind die mittleren Werte für alle Metalle derselben Gruppe angegeben.

Orbitale der zuerst genannten Bindungen gegenüber den zuletzt genannten in Einklang ist. Die Differenz zwischen den mittleren C-S-Bindungslängen von In-plane-Bindungen und Out-of-plane-Bindungen verringert sich wie erwartet, wenn man zu Komplexen von Metallen höherer Gruppennummer übergeht, die abnehmende d-Orbitalenergien aufweisen (Abb. 4).

Den beobachteten Trends zufolge nehmen die C-S-Bindungslängen mit abnehmender Gruppennummer zu, weil die d-Orbitalenergien ansteigen. Tatsächlich haben Komplexe mit den am weitesten links im Periodensystem stehenden Metallzentren Tc^{II} und Re^{II} C-S-Bindungslängen, die unter denen aller anderen Komplexe dieser Reihe zu den längsten gehören, obwohl diese Verbindungen ein Elektron weniger in den t_{2g} -Orbitalen aufweisen. Setzt sich dieser Trend fort, so könnte man erwarten, daß die Verlängerung der C-S-Bindungen ausreicht, um eine vollständige Spaltung zu bewirken. Dies tritt tatsächlich ein: Reduziert man das gelbe $[Re(9S3)_2]^{2+}$ -Ion^[7] mit Ascorbinsäure bei Raumtemperatur in Wasser, wird sofort die Spaltung von zwei C-S-Bindungen eines der 9S3-Liganden induziert. Dabei entste-

hen Ethen und der gelbbraune Dithiolatrhenum(III)-Komplex $[\text{Re}(\text{9S3})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]^+$, der in 90% Ausbeute als BF_4^- -Salz isoliert werden kann [Gl. (a)]. Die Struktur dieses



Komplexes wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 5).^[8] Das Metallzentrum ist nahezu perfekt oktaedrisch umgeben, und von der fehlenden „Ethenheit“ abgesehen weicht die Struktur nur geringfügig von der des $[\text{Re}(\text{9S3})_2]^{2+}$ -Ions ab.

Das entstehende Ethen wurde quantitativ aufgefangen und gaschromatographisch sowie massenspektrometrisch identifiziert. Der analoge gelbe Technetiumkomplex $[\text{Tc}(\text{9S3})_2]^{2+}$ ^[9] reagiert ähnlich zum violetten Ion $[\text{Tc}(\text{9S3})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]^+$. Dieselben Produkte werden auch nach Reaktionen der Komplexe mit anderen Reduktionsmitteln wie Zinkmetall und – im Fall von Rhenium – Chrom sowie Zinnchlorid bei der Technetiumverbindung erhalten, was deutlich macht, daß die C-S-Bindungsspaltung eine einfache Folge der Elektronenübertragung auf das $[\text{M}(\text{9S3})_2]^{2+}$ -Ion (M = Re, Tc) und nicht etwa eine komplexere Reaktion ist, die spezifisch unter Beteiligung von Ascorbinsäure abläuft. Auch bei der elektrochemischen Reduktion des $[\text{Re}(\text{9S3})_2]^{2+}$ -Ions an einer Platinelektrode bilden sich an der Elektrodenoberfläche Ethenblasen. Versuche, 9S3-Komplexe von Metallen mit höheren Gruppennummern (Rh^{III}, Fe^{II}) mit Ascorbinsäure zu reduzieren, schlugen fehl; es bildete sich kein Ethen. Es scheint daher, als verstärkte das sechste Elektron in den t_{2g} -Orbitalen die Rückbindung so, daß die Besetzung des C-S- σ^* -Orbitals ausreicht, um die C-S-Bindung zu spalten und Ethen freizusetzen, wenn die t_{2g} -Orbitale ausreichend hohe Energien aufweisen. FAB-MS-Untersuchungen (FAB = Fast Atom Bombardment) zufolge spaltet das $[\text{Re}(\text{9S3})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]^+$ -Ion im Spektrometer weitere Ethenmoleküle ab, was zu folgenden Signalen führt: 519 (M^+ , 100%), 491 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 463 ($M^+ - 2(\text{C}_2\text{H}_4)$), 435 ($M^+ - 3(\text{C}_2\text{H}_4)$), 403 ($M^+ - 3(\text{C}_2\text{H}_4) - \text{S}$) und 375 ($M^+ - 4(\text{C}_2\text{H}_4) - \text{S}$). Auch die Vorstufe $[\text{Re}(\text{9S3})_2]^{2+}$ spaltet im FAB-Massenspektrometer Ethen ab.

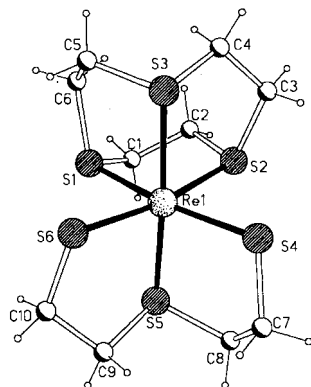


Abb. 5. Struktur von $[\text{Re}(\text{9S3})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]^+$ im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å]: Re-S1 2.436(2), Re-S2 2.463(2), Re-S3 2.393(2), Re-S4 2.256(2), Re-S5 2.346(2), Re-S6 2.272(2), S1-C1 1.822(8), S1-C6 1.829(9), S2-C2 1.819(9), S2-C3 1.818(9), S3-C4 1.847(9), S3-C5 1.830(8).

Die hier beschriebenen Trends, die sich an den Strukturen und am chemischen Verhalten zeigen, sind experimentelle Belege, die zwingend die rechnerisch erhaltenen Ergebnisse stützen, nach denen die Thioetherliganden nicht nur als π -Acceptoren in Thioetherkomplexen fungieren (besonders wenn das Metallzentrum d-Orbitale mit relativ hohen Energien aufweist), sondern daß auch die π -Acceptororbitale der Liganden beträchtlichen C-S- σ^* -Charakter haben und ausreichend Elektronendichte aufnehmen können, um die C-S-Bindungsspaltung zu ermöglichen.

Die hier beschriebenen Trends, die sich an den Strukturen und am chemischen Verhalten zeigen, sind experimentelle Belege, die zwingend die rechnerisch erhaltenen Ergebnisse stützen, nach denen die Thioetherliganden nicht nur als π -Acceptoren in Thioetherkomplexen fungieren (besonders wenn das Metallzentrum d-Orbitale mit relativ hohen Energien aufweist), sondern daß auch die π -Acceptororbitale der Liganden beträchtlichen C-S- σ^* -Charakter haben und ausreichend Elektronendichte aufnehmen können, um die C-S-Bindungsspaltung zu ermöglichen.

Experimentelles

Strukturparameter wurden vom Cambridge Crystallographic Data Centre erhalten. Um In-plane- und Out-of-plane-C-S-Bindungen zu identifizieren, wurden Bilder der Strukturen am Computer (Iris Indigo², Silicon Graphics) erzeugt und untersucht.

Zu einer Lösung aus $[\text{Re}(\text{9S3})_2][\text{BF}_4]_2$ (200 mg, 0.27 mmol) in 5 mL Wasser wurde Ascorbinsäure (80 mg, 0.45 mmol) gegeben. Nach 2 h Rühren wurde der rotbraune Feststoff isoliert und im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Wasser erhielt man $[\text{Re}(\text{9S3})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})][\text{BF}_4]$ (140 mg, 86%) in Form von Kristallen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Elementaranalyse: ber. C 31.7, H 5.3; gef. C 31.6, H 5.2.

Eingegangen am 25. November 1996 [Z 9819]

Stichworte: Bindungstheorie • Rhenium • S-Liganden • Technetium

- [1] A. G. Orpen, N. G. Connelly, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1310–1311.
- [2] D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4064–4065.
- [3] S.-X. Xiao, W. C. Troglor, D. E. Ellis, Z. Berkovitch-Yellin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7033–7037.
- [4] H.-B. Kraatz, H. Jacobsen, T. Ziegler, P. H. Boorman, *Organometallics* **1993**, *12*, 76–80.
- [5] S. R. Cooper, S. C. Rawle, *Struct. Bonding (Berlin)* **1990**, *72*, 1–72.
- [6] Quanta, version 4.1, Biosym/Molecular Simulations, San Diego, CA, **1995**.
- [7] S. R. Cooper, S. O. C. Matondo, P. Mountford, D. J. Watkin, W. B. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 161–162.
- [8] Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{ReS}_6$; Kristallabmessungen $0.3 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$; orthorhombisch, *Pbca* (Nr. 61); $a = 12.091(2)$, $b = 14.223(3)$, $c = 20.534(4) \text{ Å}$; $V = 3.531.2(12) \text{ Å}^3$, $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.278 \text{ g cm}^{-3}$; $5.2^\circ < 2\theta < 50^\circ$; $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$; ω -Scans; $T = 293 \text{ K}$; 3107 Reflexe (2157 mit $F > 4\sigma(F)$), Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen (ψ -Scans) wurden angewendet; $\mu = 7.619 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmissionsfaktoren 0.785–1.000. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR92); die Verfeinerung mit Kleinst-Quadrat-Methoden gegen F^2 (SHELXTLplus) für 197 Parameter und $F > 4\sigma(F)$ ergab $R1 = 0.0360$, wR gegen F^2 für alle Daten war 0.1047. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingeführt und in der Verfeinerung berücksichtigt. Max./min. Restelektronendichte -1.890 e Å^{-3} . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100221“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [9] D. J. White, H.-J. Küppers, A. J. Edwards, D. J. Watkin, S. R. Cooper, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5351–5352.

Enzymatische Racematspaltung von Alkoholen gekoppelt mit Ruthenium-katalysierter Racemisierung des Substrat-Alkohols**

Anna L. E. Larsson, B. Anders Persson und Jan-E. Bäckvall*

Professor Henri B. Kagan gewidmet

Die enzymatische Racematspaltung hat sich zu einem nützlichen Werkzeug in der organischen Synthese entwickelt.^[1, 2] Als besonders erfolgreich erwiesen sich dabei Prozesse zur Hydrolyse von Estern und zur Acylierung von Alkoholen. Bei der klassischen enzymatischen Racematspaltung ergeben die Reaktionen jedoch lediglich eine maximale Ausbeute von 50% bezogen auf das Racemat. Um diese Einschränkung aufzuheben, könnte das Substrat während der Racematspaltung kontinuierlich race-

[*] Prof. J.-E. Bäckvall, A. L. E. Larsson, B. A. Persson
Department of Organic Chemistry
Uppsala University
Box 531, S-75121 Uppsala (Schweden)
Telefax: Int. + 46-18-508542
E-mail: jeb@kemi.uu.se

[**] Erste Untersuchungen über die Racemisierung von Alkoholen wurden von Dr. Ratan L. Chowdhury durchgeführt, und wir danken für seinen Beitrag zu dieser Arbeit. *Candida-antarctica*-Komponente-B-Lipase, Novozym 435, wurde von Novo Nordisk A/S, Dänemark, zur Verfügung gestellt. Diese Arbeit wurde vom Swedish National Science Research Council gefördert.