

Figur 1 (A und B) zeigt die UV/VIS-Spektren eines aufgedampften Cu/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Gemischs (1:10<sup>4</sup>) bei 12 K und nach Tempern bei 30 K.

Die Aufspaltung der <sup>2</sup>P←<sup>2</sup>S-Bande bei ca. 320 nm im bei 30 K registrierten Spektrum (4315 cm<sup>-1</sup>) ist im Vergleich mit den entsprechenden Aufspaltungen der Absorptionsbande von gasförmigen Cu-Atomen (284 cm<sup>-1</sup>) und von solchen in Edelgas- (z. B. Ar, 760 cm<sup>-1</sup>) oder Methanmatrices (2055 cm<sup>-1</sup>) enorm groß. Dies deutet auf eine besonders starke Wechselwirkung zwischen den angeregten Cu-Atomen und dem „Ethankäfig“ hin.

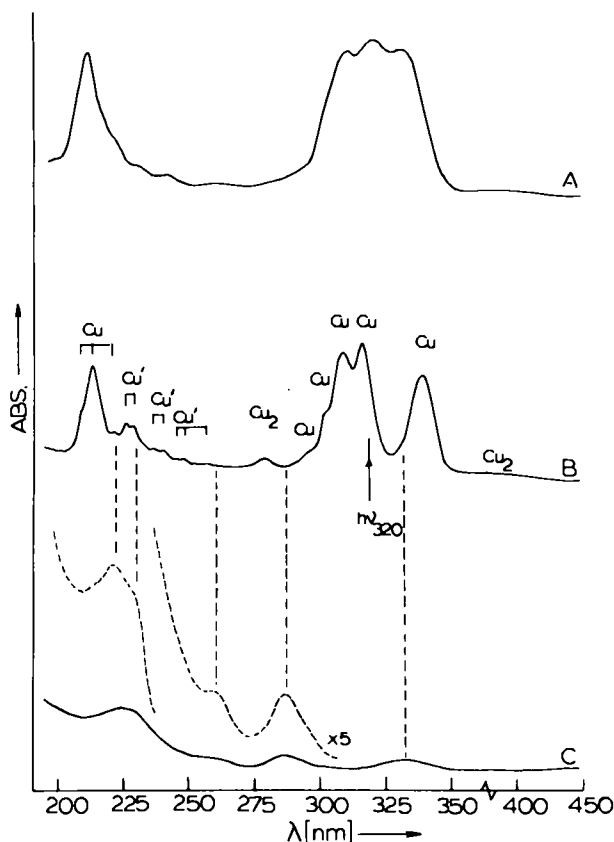


Fig. 1. UV/VIS-Spektren eines aufgedampften Cu/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Gemischs (1:10<sup>4</sup>) bei 12 K (A), bei 30 K nach Tempern (B) und nach Photoanregung (320 nm) (C).

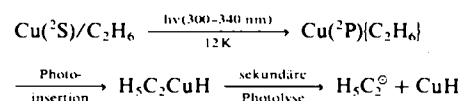
Bestrahlung der Cu/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Matrix bei 12 K mit Licht einer Wellenlänge im Bereich der <sup>2</sup>P←<sup>2</sup>S-Absorption (10 nm Halbwertsbreite) führt in einem Prozeß erster Ordnung zum Verschwinden aller Linien der Cu-Atome, wobei gleichzeitig neue Banden bei 330, 260, 230 und 220 nm auftauchen (Fig. 1C). Diese Ergebnisse ähneln insgesamt denen, die bei der gleichfalls nach erster Ordnung verlaufenden Desaktivierung angeregter Cu-Atome in festem CH<sub>4</sub> erhalten wurden<sup>[6]</sup>.

ESR-Studien ergaben, daß bei der 320-nm-Bestrahlung alle Signale der Cu-Atome schnell verschwinden; stattdessen wird ein intensives Multiplett mit der Hyperfeinstruktur, die der des Signals von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Radikalen<sup>[10]</sup> gleicht, beobachtet (der g-Faktor ähnelt dem des freien Elektrons). Gleichzeitig mit dem intensiven Multiplett erscheinen wesentlich schwächere Linien sowohl bei höherem als auch bei tieferem Feld; sie verschwinden jedoch im Laufe der Photolyse. Dies und ihr Aussehen erinnert an H<sub>3</sub>CCuH, das primäre Photoprodukt des Systems Cu/CH<sub>4</sub><sup>[2]</sup>. Danach ist wahrscheinlich, daß H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>CuH als Intermediat auftritt.

IR-spektroskopisch konnte CuH als Produkt der Photolyse nachgewiesen werden (Bande bei 1840 cm<sup>-1</sup>). Eine

schwache Absorption bei 1690 cm<sup>-1</sup> (νCuH) wird dem Insertionsprodukt H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>CuH zugeordnet (H<sub>3</sub>CCuH: νCuH = 1697 cm<sup>-1</sup><sup>[6]</sup>). In Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen<sup>[13]</sup> fanden wir, daß das Matrix-isolierte C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Radikal nur sehr schwach im IR-Bereich absorbiert.

Alle diese Befunde sind durch folgenden Mechanismus plausibel zu erklären:



Die Tatsache, daß H<sub>3</sub>CCuCH<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>CCu und H<sub>3</sub>C<sup>•</sup> nicht beobachtet werden konnten, zeigt, daß die Insertion von angeregten Cu-Atomen in C—H-Bindungen gegenüber der in C—C-Bindungen und gegenüber Spaltungsreaktionen stark bevorzugt ist. Das ähnliche Reaktionsverhalten angeregter Cu-Atome sowohl im System CH<sub>4</sub>/Cu als auch in C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/Cu stützt die Annahme, daß der primäre Photoprozeß jeweils die C—H-Insertion ist.

Eingegangen am 31. Juli 1981 [Z 13 a]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 369–380

- [1] G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 113; A. E. Shilov, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 725, zit. Lit.
- [6] G. A. Ozin, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, J. G. Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1574.
- [10] K. Toriyama, M. Iwasaki, K. Nunome, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 1698; R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *ibid.* 39 (1963) 2147.
- [13] J. Pacansky, H. Coufal, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 2811.

## Aren-Metallcluster: Metallatom-Bis(aren)metall-Chemie in flüssiger Phase\*\*

Von Geoffrey A. Ozin\* und Mark P. Andrews

Flüssige Organomono-<sup>[1]</sup>, -di-<sup>[2]</sup> und -trimetall-Polymere<sup>[3]</sup> wurden kürzlich bei 250 K aus Übergangsmetallatomen und Poly(methylphenyl-siloxan) DC 510 synthetisiert. Dabei wurden auch durch flüssige Polymere stabilisierte Anfangsglieder von Reihen homologer Homo- und Heterometallcluster gefunden<sup>[2,4]</sup>.

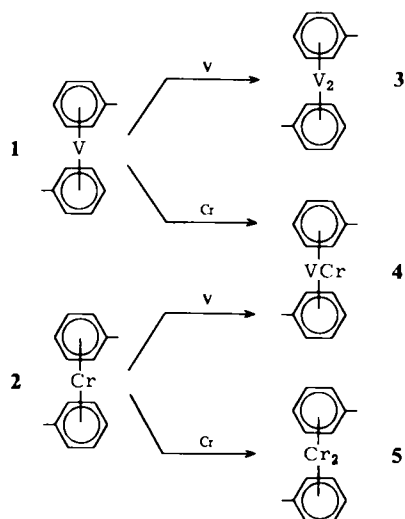
Wir untersuchten nun die Anfangsstadien der Clusterbildung in DC 510 und ähnlichen Systemen, wobei Aggregate der Zusammensetzung (aren)<sub>n</sub>M<sub>m</sub> entstehen. Bis(toluol)vanadium 1 oder Bis(toluol)chrom 2, gelöst in Methylcyclohexan, reagieren bei 140–160 K mit Vanadium- oder Chromatomen (Metallatom-Mikrolösungsmethode)<sup>[12]</sup>; der Reaktionsverlauf ließ sich UV-spektroskopisch verfolgen, da die Dimetallverbindungen 3–5 in einem Bereich absorbieren, der gegenüber den Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Banden der Komplexe 1 und 2 langwellig verschoben ist.

Die Absorptionsspektren von 1 und 2, die beide nach Fischer-Hafner- und Metallatom-Methoden synthetisiert wurden, enthalten eine intensive MLCT-Bande bei 324 bzw. 318 nm. 1 reagiert mit V-Atomen bei 140 K zu der bei 453 nm absorbierenden Divanadium-Verbindung 3 (Schema 1)<sup>[2–4]</sup>; mit Cr-Atomen setzt sich 1 zu der bei 420

[\*] Prof. Dr. G. A. Ozin, M. P. Andrews  
Lash Miller Chemistry Laboratory, University of Toronto  
80 St. George Street, Toronto, Ontario, Canada M5S 1A1 (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (Canada) im Rahmen des Strategic Energy Programme unterstützt. M. A. dankt der Provinzregierung von Ontario für ein Stipendium.

nm absorbierenden Heterodimetall-Verbindung 4 um; bei der gleichen Wellenlänge absorbiert ein bei der Cokondensation von V- und Cr-Atomen in DC 510 (250 K) entstehendes Produkt<sup>[2-4]</sup>.

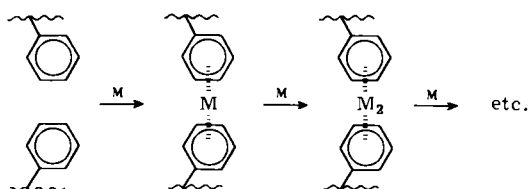


Schema 1.

Ähnlich reagieren Cr- und V-Atome mit dem Komplex 2: In Einklang mit Ergebnissen am System DC 510/Cr<sup>[2-4]</sup> reagiert 2 mit Cr zu 5, das bei 405 nm absorbiert; aus 2 und V entsteht wiederum der Heterodimetall-Komplex 4.

Da wir weder freies Aren noch Hinweise auf Metall-Substitutionen fanden, werden die Dimetall-Spezies 3-5 wahrscheinlich durch direkte Addition des Metallatoms an das Metallzentrum von (toluol)<sub>2</sub>M gebildet.

Aufgrund dieser Befunde postulieren wir, daß Aren-stabilisierte Dimetall-Komplexe durch eine einstufige Addition eines Metallatoms an die Metallzentren von Bis(aren)metall-Komplexen entstehen; die Bildung von zwei-, drei- und mehrkernigen Clustern in DC 510 ist also ein Prozeß, der mit der Erzeugung von Bis(aren)übergangsmetall-Komplexen beginnt und gemäß Schema 2 zu mehrkernigen Aren-Metallclustern führt.



Schema 2.

Eingegangen am 17. September 1981 [Z 13b]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 381-392

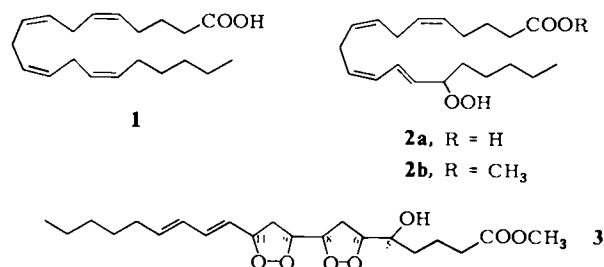
- [1] P. L. Timms, C. G. Francis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 466; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1401.
- [2] C. G. Francis, H. X. Huber, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6250.
- [3] C. G. Francis, H. X. Huber, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* 92 (1980) 409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 402.
- [4] C. G. Francis, H. X. Huber, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 219.
- [12] G. A. Ozin, C. G. Francis, H. X. Huber, M. P. Andrews, L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2453.

## Sukzessive Cyclisierungen eines Arachidonsäurehydroperoxids

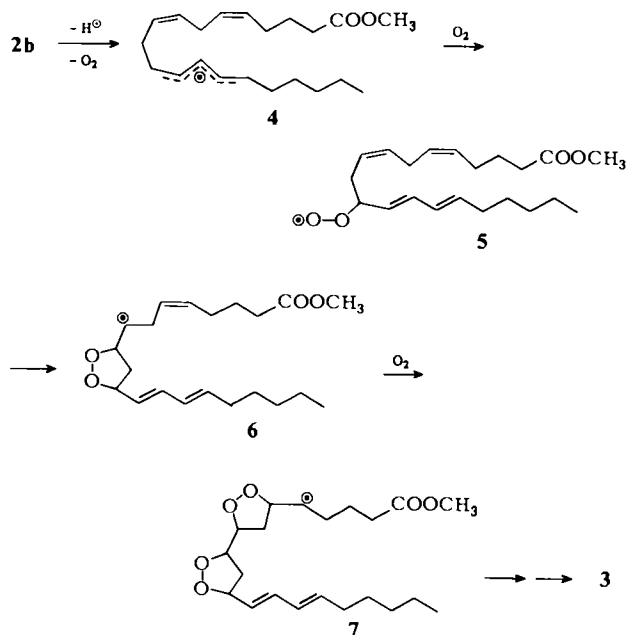
Von Jamil A. Khan und Ned A. Porter\*

Der Mechanismus der zu einem komplexen Produktgemisch führenden Autoxidation polyungesättigter Fettsäuren und ihrer Ester ist noch nicht vollständig geklärt. So führt die Autoxidation von 5,8,11,14-Eicosatetraensäure (Arachidonsäure) 1 nicht nur zu der biologisch wichtigen Hydroperoxy-eicosatetraensäure (HPETE) 2a<sup>[1a]</sup>, sondern auch zu cyclischen Peroxiden (Dioxolanen), die gleichfalls eine biologische Funktion haben könnten.

Wir untersuchten die radikalische Oxidation des 15-Hydroperoxy-eicosatetraensäure (15-HPETE)-methylesters 2b, bei der die Bisdioxolane 3 gebildet werden; das Ergebnis zeigt die Bedeutung der  $\beta$ -Spaltung in Peroxyl-Radikalen und der sukzessiven Cyclisierung bei der Oxidation polyungesättigter Fettsäuren<sup>[1b, 15]</sup>.



Die Autoxidation von 2b – eine Lösung von 2b wurde bei Raumtemperatur unter Sauerstoff in Gegenwart von Di-*tert*-butylhyponitrit ca. 30 h stehen gelassen – ergab ein Produktgemisch, das mit polymergebundenen Triphenylphosphan behandelt wurde, um eventuell vorhandene Hydroperoxy- zu Hydroxygruppen zu reduzieren. Durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie wurden die sechs polarsten diastereomeren Peroxide 3 in 5-10% Ausbeute isoliert. Nach den <sup>1</sup>H-NMR- und UV-Spektren enthalten sie alle eine (E,E)-konfigurierte, konjugierte Dieneinheit, jeweils zwei Dioxolanringe und eine sekundäre Hydroxy-



Schema 1.

\* Prof. Dr. N. A. Porter, Dr. J. A. Khan  
Paul M. Gross Chemical Laboratories, Duke University  
Durham, North Carolina 27706 (USA)