

Tabelle 2. Herstellung der  $\beta$ -Alkoxyacids 8–13 [15] unter Substitution am Acetal-C-Atom.

Nr.	Edukt	ds [%]	X in Cl <sub>3</sub> TiX	Pro- dukt	R <sub>Nu</sub>	Produkt	Ausb. [%]	ds [%]
1	6	>98	Cl	8	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	95	87	
2	6	>98	OCHMe <sub>2</sub>	8	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	95	97	[.1]
3	ent-6	>98 [b]	OCHMe <sub>2</sub>	ent-8	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	87	97	
4	5	90	OCHMe <sub>2</sub>	9	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	99	96	
5	6	>98	Cl	10	C≡C-H[c]	87	98.5	
6	6	90	Cl	10	C≡C-H[c]	77	98	
7	6	>98	Cl	11	C≡C-CH <sub>3</sub>	50	98	
8	6	>98	Cl	12	CN	99	98	
9	1	90	Cl	13	CN	65	98.5	

[a] Umsetzung bei 0°C ergibt 95% ds. [b] 92% ee. [c] Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ .

hindern, wurde dieses zuerst zum Amid hydrolysiert ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , MeOH, 1-Hexen)<sup>[17]</sup>, aus dem dann 18 ohne nachweisbare Racemisierung mit 3.0 Äquivalenten LDA ( $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ ) freigesetzt werden konnte.

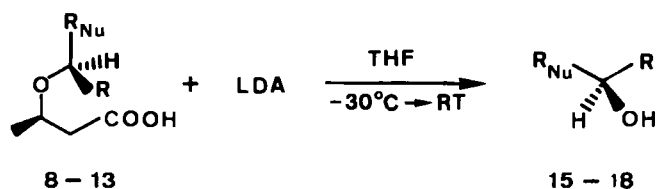


Tabelle 3. Spaltung der  $\beta$ -Alkoxy-carbonsäuren 8–12 unter „Freisetzung“ der Alkohole 15–18 [16].

Edukt	LDA [Äquiv.]	Prod. (Konfig.)	Ausb. [%]	ee [%]	$[\alpha]_D$
8	2.2	15 (R)	80	94	+22.5 [a]
ent-8 [b]	2.2	ent-15 (S)	75	84	-20.5 [a]
9	2.2	16 (R)	78	92	+10.2 [c]
10	3.2	17	67	97	-19.2 [b]
12 [d]	3.0	18 (R)	68	96	+33.8 [c]

[a] In  $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 2$ . [b] 92% ee. [c] In  $\text{CCl}_4$ ,  $c = 3.5$ . [d] 12,  $\text{R}_{\text{Nu}} = \text{CONH}_2$ . [e] In EtOH,  $c = 1.8$ .

Wir meinen, daß die hier vorgestellte Reaktionsfolge sich als praktikable Variante der asymmetrischen Synthese über Acetalderivate erweisen wird. Umsetzungen mit weiteren Nucleophilen sind möglich.

#### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 10 mmol 1,3-Dioxan-4-on 1–7 und 13 mmol  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{R}_{\text{Nu}}$  in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  läßt man bei  $-75^\circ\text{C}$  innerhalb 7–10 min 5.5 mL (11 mmol)  $\text{TiCl}_4$  (2 M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) tropfen (für  $\text{R}_{\text{Nu}} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ )

wird  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)$  [18] (1 M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) verwendet. Das Reaktionsgemisch wird in ca. 12 h auf Raumtemperatur erwärmt; anschließend wird mit 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die  $\beta$ -Alkoxyacids 8–13 werden aus der Etherphase in 2N NaOH extrahiert, durch Ansäuern mit konz. HCl freigesetzt, wieder in Ether aufgenommen und nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Abziehen des Lösungsmittels rein isoliert.

Eingegangen am 17. Oktober 1985 [Z 1501]

- [1] J. M. McNamara, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7371.
- [2] A. Ghribi, A. Alexakis, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3083.
- [3] J. D. Elliott, J. Steele, W. S. Johnson, *Tetrahedron Lett.* 25 (1985) 2535, zit. Lit.
- [4] J. Fujiwara, Y. Fukutami, M. Hasegawa, K. Maruoka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5004.
- [5] A. Mori, J. Fujiwara, K. Maruoka, H. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 83.
- [6] S. H. Mashraqui, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 2513.
- [7] R. Imwinkelried, D. Seebach, *Angew. Chem.* 97 (1985) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 765.
- [8] P. A. Bartlett, W. S. Johnson, J. D. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2088.
- [9] D. Seebach, H.-O. Kalinowski, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 24 (1976) 415; D. Seebach, H.-F. Chow, R. F. W. Jackson, K. Lawson, M. A. Sutter, S. Thaisrivongs, J. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5292.
- [10] Poly(hydroxybuttersäureester) ist von Marlborough Biopolymers Ltd. MBL, Elta House, Yarm Road, Stockton-on-Tees, Cleveland TS18 3RX, England, erhältlich. Der ständig fallende Preis liegt zur Zeit bei ca. \$ 50/kg. Vorschriften für die Depolymerisation: D. Seebach, M. F. Züger, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 495; *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2747. Enantiomere 3-Hydroxybuttersäurederivate sind auch – teure – Handelsprodukte.
- [11] Vorschrift und Übersicht: D. Seebach, M. A. Sutter, R. H. Weber, M. F. Züger, *Org. Synth.* 63 (1984) 1.
- [12] P. Aeräs, K. Pihlaja, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4095.
- [13] Mit Aldehyden ohne  $\alpha$ -Verzweigung kann die Reaktion in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt werden.
- [14] Bei Raumtemperatur flüssige 1,3-Dioxan-4-one können bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert werden.
- [15] Die ds-Werte von 8–13 wurden durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie der Säuren und GC-Analyse (OV-1701, 18 m Kapillarsäule) der Methylester aus den Rohprodukten bestimmt.
- [16] Die ee-Werte von 15–18 wurden durch GC- (OV-1701, 18 m Kapillarsäule) und/oder  $^{19}\text{F}$ -NMR-Analyse ihrer Mosher-Ester (Ester von 3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylpropionsäure, MTPA-Ester) erhalten. Die absolute Konfiguration wurde jeweils durch Vergleich des Vorzeichens von  $\alpha_D$  mit Literaturangaben bestimmt; 15 [7]; 16 [8]; 17 konnte noch nicht korreliert werden; 18: V. Prelog, M. Wilhelm, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1634.
- [17] E. J. Corey, D. N. Crouse, J. E. Anderson, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2140.
- [18] D. Seebach, B. Weidmann, L. Widler in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods 1983, Vol. 3*, Salle+Sauerländer, Frankfurt am Main/Aarau 1983.

#### Heteronucleare Sterncluster:

$[\text{Ni}_2\text{Pt}_2\text{W}_4(\mu_3\text{-CPh})_4(\text{CO})_8(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4]$  und  $[\text{Ni}_2\text{Pt}_2\text{W}_4(\mu_2\text{-CR})(\mu_3\text{-CR})_3(\text{CO})_8(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  oder  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ )\*\*

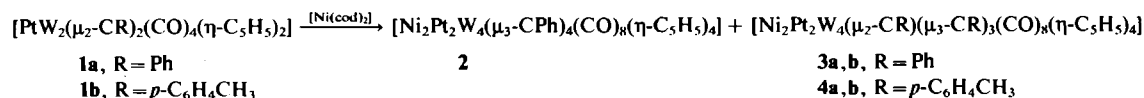
Von Gregory P. Elliott, Judith A. K. Howard, Takaya Mise, Christine M. Nunn und F. Gordon A. Stone\*

Metallcluster-Komplexe, in denen an die Metallatome  $\pi$ -Elektronenacceptoren wie CO,  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ , tertiäre Phosphane etc. gebunden sind, wurden in den vergangenen Jahren intensiv untersucht. Bei den meisten dieser Komplexe bilden die Metallgerüste Polyeder mit Dreiecksflächen<sup>[1]</sup>; Cluster mit Ketten von Metallatomen sind hingegen seltener. Die Kenntnis der Isolobal-Beziehung<sup>[2,3]</sup> ermöglichte es, Komplexe mit Ketten aus Platin- und Wolf-

[\*] Prof. Dr. F. G. A. Stone, G. P. Elliott, Dr. J. A. K. Howard, Dr. T. Mise, C. M. Nunn  
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol  
Bristol BS8 1TS (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U.S.A.F. Office of Scientific Research und vom U. K. Science and Engineering Research Council gefördert.

ramatomen sowie verbrückenden Carbinliganden zu synthetisieren<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über einen neuen Typ von Metallclustern, bei denen das Gerüst ein Ring aus acht Metallatomen ist, wobei drei verschiedene Übergangsmetalle beteiligt sind. Die Dreikernkomplexe **1a** und **1b**<sup>[4, 5]</sup> reagieren bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran (THF) mit  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  zu den  $\text{Ni}_2\text{Pt}_2\text{W}_4$ -Clustern **2** und **3** bzw. zu **4**<sup>[6]</sup>.



Nach einer Röntgen-Strukturanalyse besteht das ringförmige Gerüst des grünen Clusters **2**<sup>[7]</sup> aus acht Metallatomen (Abb. 1). Die vier Wolframatom e besetzen die Eckpunkte eines Sterns und werden von den Nickel- und Platinatomen, die jeweils *trans* zueinander angeordnet sind, verknüpft. Die Ni...Pt-Abstände (2.763(3) Å, Mittelwert) sprechen für eine geringe oder keine Bindung zwischen diesen Atomen. Diese großen Abstände werden wahrscheinlich durch die  $\mu_3$ -CPh-Liganden verursacht<sup>[8]</sup>; die vier Carbinliganden überbrücken jeweils ein WNiPt-Dreieck, wobei zwei oberhalb und zwei unterhalb des leicht gefalteten Ni<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>W<sub>4</sub>-Achttrings liegen. Die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **2**<sup>[6]</sup> zeigen – wie für die symmetrische Struktur erwartet – je ein Signal für die vier  $\mu_3$ -C- und die beiden Pt-Atome. Das IR-Spektrum von **2** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) enthält bei  $\nu=1838\text{ cm}^{-1}$  eine Bande, die den semi-verbrückenden CO-Liganden zuzuordnen ist.

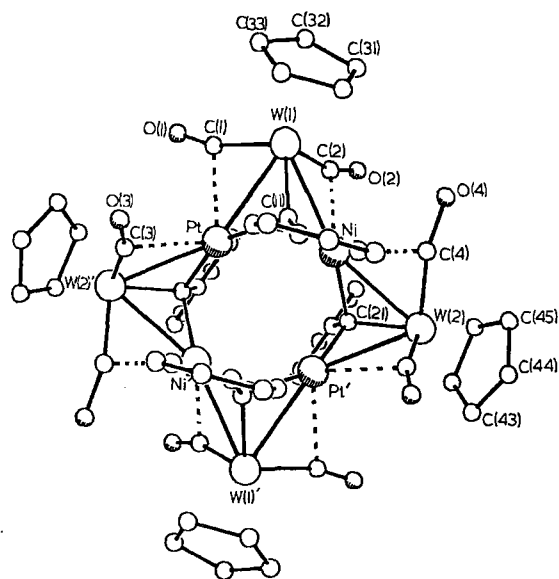


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall [7]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Mittelwerte): Ni-W 2.646(3), Pt-W 2.741(2), Ni...Pt 2.763(3),  $\mu_3$ -C-Ni 2.00(3),  $\mu_3$ -C-Pt 2.09(3),  $\mu_3$ -C-W 1.96(3); W-C-O 163.6.

Die schwarzen Isomere **3a,b** entstehen in gleichen Anteilen und haben den NMR-Daten<sup>[6]</sup> zufolge sehr verwandte Strukturen. Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Isomerenmischs zeigt, daß jedes Isomer einen  $\mu_2$ - und drei  $\mu_3$ -CPh-Liganden enthält. Nach den NMR-Daten haben die ebenfalls schwarzen Isomere **4a,b**<sup>[6,9]</sup> eine ähnliche

Struktur wie **3a,b**. Eine Röntgen-Strukturanalyse eines Kristalls, der aus einer Lösung von **4a,b** gewonnen wurde, ergab, daß auch im Kristall beide Isomere vorlagen<sup>[10]</sup>. Die Gerüststrukturen von **4a,b** und zum Vergleich von **2** zeigt Abbildung 2. Die asymmetrischen Strukturen der beiden Isomere **4a,b** unterscheiden sich nur in der Position des  $\mu_2$ -CPh-Liganden: Im einen Fall wird eine Ni–W-, im anderen eine Pt–W-Bindung überbrückt.

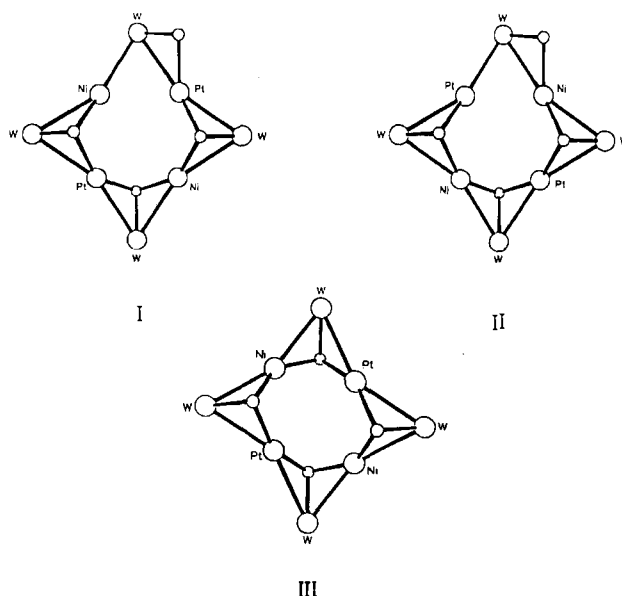


Abb. 2. Gerüststrukturen der beiden Isomere der Cluster **3** und **4** (I und II) sowie von **2** (III). Gezeigt sind die Metallatome und die metallgebundenen C-Atome der Carbinliganden.

Es ist eine Reihe von Trimetallkomplexen bekannt, in denen zwei Carbinliganden entweder kanten- oder flächenüberbrückend sind<sup>[11]</sup>. Ferner gibt es WO<sub>3</sub>-Cluster, in denen zwei CR-Gruppen zwei Flächen des WO<sub>3</sub>-Tetraeders überdachen<sup>[12]</sup>. 2-4 sind die ersten Beispiele für Komplexe mit vier verbrückenden Carbinliganden; ob diese in der polynuclearen Umgebung eine besondere Reaktivität zeigen, wird untersucht; desgleichen, ob die Hohlräume in diesen Clustern – in 2 betragen die Ni...Ni- und Pt...Pt-Abstände 4.137 bzw. 3.614 Å – kleine Moleküle aufnehmen können.

Eingegangen am 19. November 1985 [Z 1542]

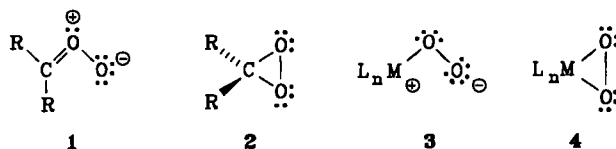
- [1] B. F. G. Johnson (Hrsg.): *Transition Metal Clusters*, Wiley-Interscience, Chichester 1980; P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 285; B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 24 (1981) 255; B. F. G. Johnson, R. E. Benfield, *Top. Stereochem.* 12 (1981) 253; E. L. Muetterties, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 177.
- [2] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [3] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 89.
- [4] M. R. Awang, G. A. Carriedo, J. A. K. Howard, K. A. Mead, I. Moore, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 964; G. P. Elliott, J. A. K. Howard, T. Mise, I. Moore, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [5] T. V. Ashworth, M. J. Chetcuti, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, S. J. Wisbey, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 763.

- [6] Die Gesamtausbeute an den Komplexen 2–4 beträgt nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Kristallisation ca. 60–80%. 2 konnte von 3a,b abgetrennt werden; 3a,b und 4a,b ließen sich jedoch nicht trennen. Aus den Signalintensitäten der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren schließen wir, daß 3a,b und 4a,b jeweils in ungefähr gleichen Anteilen entstanden waren. – Ausgewählte NMR-Daten: 2 ( $\text{CDCl}_3$ ):  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta=5.05$  ( $\text{C}_2\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta=299.4$  ( $\mu_2\text{-C}$ );  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (zu hoher Frequenz von  $\Xi$  ( $^{195}\text{Pt}$ ) 21.4 MHz)  $\delta=1246$ . – 3a,b:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=4.58, 4.81, 5.09, 5.13, 5.14, 5.15, 5.35, 5.38$  ( $\text{C}_2\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta=325.6, 313.6$  ( $\mu_2\text{-C}$ ), 297.6, 297.3, 290.7, 287.7, 287.0, 284.5 ( $\mu_3\text{-C}$ );  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta=1737$  ( $J_{\text{PtH}}=410$  Hz), 1649 ( $J_{\text{PtH}}=245$  Hz), 1138 ( $J_{\text{PtH}}=410$  Hz), 1005 ( $J_{\text{PtH}}=245$  Hz), 4a,b ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta=4.61, 4.84, 5.05, 5.09, 5.10, 5.12, 5.34, 5.37$  ( $\text{C}_2\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta=326.4, 314.0$  ( $\mu_2\text{-C}$ ); 297.6, 297.2, 290.8, 288.2, 288.0, 284.8 ( $\mu_3\text{-C}$ );  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta=1726$  ( $J_{\text{PtH}}=410$ ,  $J_{\text{WH}}=132$  Hz), 1641 ( $J_{\text{PtH}}=234$  Hz), 1139 ( $J_{\text{PtH}}=410$ ,  $J_{\text{WH}}=117$  Hz), 1002 ( $J_{\text{PtH}}=234$  Hz).
- [7] a) Monoklin,  $C2/c$  (Nr. 15),  $Z=4$ ,  $a=12.98(1)$ ,  $b=22.14(1)$ ,  $c=19.31(1)$  Å,  $\beta=93.77(6)^\circ$ ,  $V=5533(7)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}=2.50$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)=3791$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=142.70$  cm<sup>-1</sup>;  $2\theta\leq 40^\circ$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda=0.71069$  Å,  $\theta-2\theta$ -Scan, 293 K); 2356 absorptionskorrigierte Reflexe. Patterson-Methode (Nicolet XTL),  $R_1=0.068$ ,  $R_2=0.072$  ( $I>1.0\sigma(I)$ ); b) weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, Großbritannien, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Die hier beschriebenen Cluster unterscheiden sich strukturell von denen mit einem „Floß“-Gerüst, z. B.  $[\text{Hg}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{33}]$ : M. Fajardo, H. D. Holden, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 24,  $[\text{Ir}_3\text{Pt}_3(\mu_3\text{-CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_3]$ : M. J. Freeman, A. D. Miles, M. Murray, A. G. Orpen, F. G. A. Stone, *Polyhedron* 3 (1984) 1093,  $[\text{Fe}_2\text{Pt}_2(\text{CO})_{12}]^{n-}$  ( $n=1, 2$ ): G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7973. In derartigen Komplexen liegen kantenverknüpft  $\text{M}_3$ -Dreiecke vor.
- [9] Es gibt Hinweise darauf, daß auch bei der Synthese von 4a,b ein zu 2 analoger, symmetrischer Cluster gebildet wird (ca. 10%). Er konnte jedoch nicht isoliert werden; im  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ergibt er wie erwartet nur ein Signal ( $\delta=1236$ ).
- [10] Im  $\text{Ni}_2\text{Pt}_2\text{W}_2$ -Ring sind die W-Positionen nicht fehlgeordnet; die Ni- und Pt-Positionen weisen 40:60% Fehlordnung auf, wobei Pt-Atome 60% der  $\mu_2$ -Carbinliganden-verbrückten Positionen besetzen. Triklin,  $P(\bar{1})$  (Nr. 2),  $Z=2$ ,  $a=11.853(4)$ ,  $b=12.796(5)$ ,  $c=21.76(1)$  Å,  $\alpha=105.85(5)^\circ$ ,  $\beta=89.80(4)^\circ$ ,  $\gamma=114.06(3)^\circ$ ,  $V=2877(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}=2.62$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)=2027$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=138.21$  cm<sup>-1</sup>;  $2\theta\leq 50^\circ$  ( $\theta-2\theta$ -Scan, 200 K); 5077 absorptionskorrigierte Reflexe.  $R_1=0.100$ ,  $R_2=0.106$  ( $I>5\sigma(I)$ ). Siehe auch [7b]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] (Mittelwerte): W–Pt(Ni) 2.691(4), Ni...Pt 2.783(5),  $\mu_2\text{-C-W}$  1.96(5),  $\mu_3\text{-C-Pt(Ni)}$  2.02(5),  $\mu_2\text{-C-W}$  1.84(9),  $\mu_2\text{-C-Pt(Ni)}$  1.96(9).
- [11] Siehe zum Beispiel: K. P. C. Vollhardt, E. C. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5507; J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 92 (1980) 570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 559; A. D. Clauss, J. R. Shapley, C. N. Wilker, R. Hoffmann, *Organometallics* 3 (1984) 619; D. Nuel, F. Dahan, R. Mathieu, *ibid.* 4 (1985) 1436; M. Lourdichi, R. Mathieu, *Nouv. J. Chim.* 6 (1982) 231; G. A. Carriedo, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1597.
- [12] J. T. Park, J. R. Shapley, M. R. Churchill, C. Bueno, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6182.

## Thianthren-5-oxid als mechanistische Sonde bei Sauerstofftransferreaktionen: Komplexierung des Substrats bei Oxidationen mit Übergangsmetallperoxiden\*\*

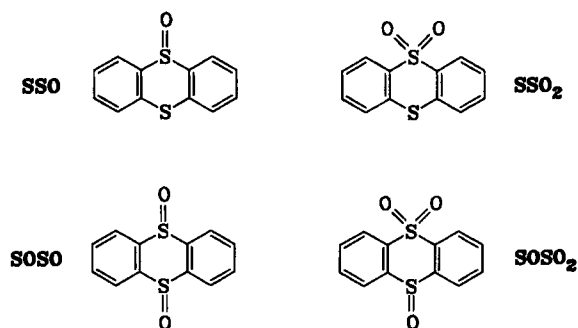
Von Waldemar Adam\* und B. Bhushan Lohray

Vor kurzem ist es uns gelungen, den elektronischen Charakter von Oxidantien durch Sauerstofftransfer auf Thianthren-5-oxid (SSO) quantitativ zu bestimmen<sup>[1]</sup>. Carboxyloxide 1 und Dioxirane 2 sind demnach chemisch verschiedene Spezies<sup>[2]</sup>. Peroxokomplexe der Übergangsmetalle können analog 1 und 2 durch ihre dipolare 3 bzw.



cyclische Valenzstruktur 4 wiedergegeben werden<sup>[3]</sup>. Erwartungsgemäß sollte der endständige Sauerstoff von 3 nucleophiler auf Thianthren-5-oxid übertragen werden als der Sauerstoff von 4; eine vorübergehende Komplexierung des Substrats am Metallzentrum würde jedoch den elektronischen Charakter des Sauerstofftransfers verwischen. Eine notwendige Bedingung für die Anwendung von Thianthren-5-oxid ist, daß die Sauerstoffübertragung direkt am peripheren Sauerstoff ohne Komplexierung des Oxidans verläuft. Ob das Substrat bei Oxidationen mit Übergangsmetallperoxiden komplexiert wird, ist jedoch noch nicht geklärt<sup>[4]</sup>. Die Bestimmung der Produktverteilung beim Sauerstofftransfer dieser Peroxokomplexe auf Thianthren-5-oxid bietet nun die Gelegenheit, entweder den elektronischen Charakter dieser Oxidantien zu erfahren oder die Komplexierung des Substrats am Übergangsmetallzentrum nachzuweisen. Unsere Ergebnisse (siehe a–d) legen nahe, daß Thianthren-5-oxid vom Metall zuerst am Sulfidschwefel komplexiert wird und daß danach der Sauerstoff übertragen wird.

a) Die Diperoxokomplexe (HMPT)CrO<sub>5</sub>, (HMPT)MoO<sub>5</sub>, (HMPT)<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>, (HMPT)(H<sub>2</sub>O)MoO<sub>5</sub>, (HMPT)WO<sub>5</sub> und (HMPT)(H<sub>2</sub>O)WO<sub>5</sub> (HMPT bedeutet Hexamethylphosphorsäuretriämid) wurden mit Thianthren-5-oxid (SSO) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Verhältnis 1:10 umgesetzt. Unabhängig vom Übergangsmetall und von den Liganden waren die Anteile des Sauerstofftransfers auf den Sulfoxidschwefel zu Thianthren-5,5-dioxid (SSO<sub>2</sub>) und auf den Sulfidschwefel zu Thianthren-5,10-dioxid (SOSO) etwa gleich groß ( $0.50\pm 0.05$ ).



- b) Ein Konkurrenzexperiment mit einem äquimolaren Gemisch von SSO<sub>2</sub> und SOSO ergab, daß SOSO ca. dreimal schneller als SSO<sub>2</sub> von (HMPT)MoO<sub>5</sub> oxidiert wurde.
- c) Ein sofort nach Vermischen von SSO und (HMPT)<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub> in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommenes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte gebundenes HMPT ( $\delta(^{31}\text{P})=37.8$ ) und freies HMPT ( $\delta(^{31}\text{P})=28.2$ ) bei ca. 37°C. Fällung des Metallperoxids durch Verdünnen mit Ether und sofortige Filtration lieferte ca. 4% oxidiertes Thianthren-5-oxid als 1:1-Gemisch von SSO<sub>2</sub> und SOSO im Filtrat.
- d) Es entstand nur das *cis*-Isomer von Thianthren-5,10-dioxid (*cis*-SOSO), wenn SSO mit (HMPT)MoO<sub>5</sub> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oxidiert wurde. Wie Kontrollversuche bewie-

[\*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. B. B. Lohray [\*]  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat (1984/1985)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk gefördert.