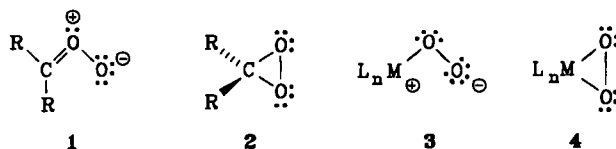


- [6] Die Gesamtausbeute an den Komplexen 2–4 beträgt nach Chromatographie an Al_2O_3 und Kristallisation ca. 60–80%. 2 konnte von 3a,b abgetrennt werden; 3a,b und 4a,b ließen sich jedoch nicht trennen. Aus den Signalintensitäten der ^{13}C -NMR-Spektren schließen wir, daß 3a,b und 4a,b jeweils in ungefähr gleichen Anteilen entstanden waren. – Ausgewählte NMR-Daten: 2 (CDCl_3): ^1H -NMR: $\delta=5.05$ (C_2H_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 Ξ (^{195}Pt) 21.4 MHz) $\delta=1246$. – 3a,b: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=4.58$, 4.81, 5.09, 5.13, 5.14, 5.15, 5.35, 5.38 (C_2H_5); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_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 (CD_2Cl_2): ^1H -NMR: $\delta=4.61$, 4.84, 5.05, 5.09, 5.10, 5.12, 5.34, 5.37 (C_2H_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, $\text{C}2/c$ (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 3 ; $\rho_{\text{ber.}}=2.50$ g cm $^{-3}$; $F(000)=3791$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=142.70$ cm $^{-1}$; $2\theta\leq 40^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda=0.71069$ 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; $[\text{Ir}_3\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_3]$: 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 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 μ_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 3 ; $\rho_{\text{ber.}}=2.62$ g cm $^{-3}$, $F(000)=2027$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=138.21$ cm $^{-1}$; $2\theta\leq 50^\circ$ ($\theta-2\theta$ -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**

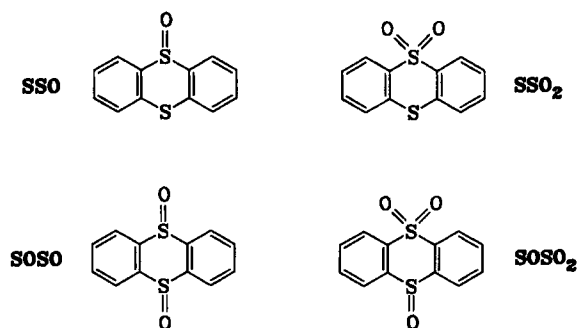
Von Waldemar Adam* und B. Bhushan Lohray

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



cyclische Valenzstruktur 4 wiedergegeben werden^[3]. 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^[4]. 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 $_5$, (HMPT)MoO $_5$, (HMPT) $_2$ MoO $_5$, (HMPT)(H $_2$ O)MoO $_5$, (HMPT)WO $_5$ und (HMPT)(H $_2$ O)WO $_5$ (HMPT bedeutet Hexamethylphosphorsäuretriämid) wurden mit Thianthren-5-oxid (SSO) in CH_2Cl_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 $_2$) und auf den Sulfidschwefel zu Thianthren-5,10-dioxid (SOSO) etwa gleich groß (0.50 ± 0.05).



- b) Ein Konkurrenzexperiment mit einem äquimolaren Gemisch von SSO $_2$ und SOSO ergab, daß SOSO ca. dreimal schneller als SSO $_2$ von (HMPT)MoO $_5$ oxidiert wurde.
- c) Ein sofort nach Vermischen von SSO und (HMPT) $_2$ MoO $_5$ in CDCl_3 aufgenommenes ^{31}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 $_2$ und SOSO im Filtrat.
- d) Es entstand nur das *cis*-Isomer von Thianthren-5,10-dioxid (*cis*-SOSO), wenn SSO mit (HMPT)MoO $_5$ in CH_2Cl_2 oxidiert wurde. Wie Kontrollversuche bewie-

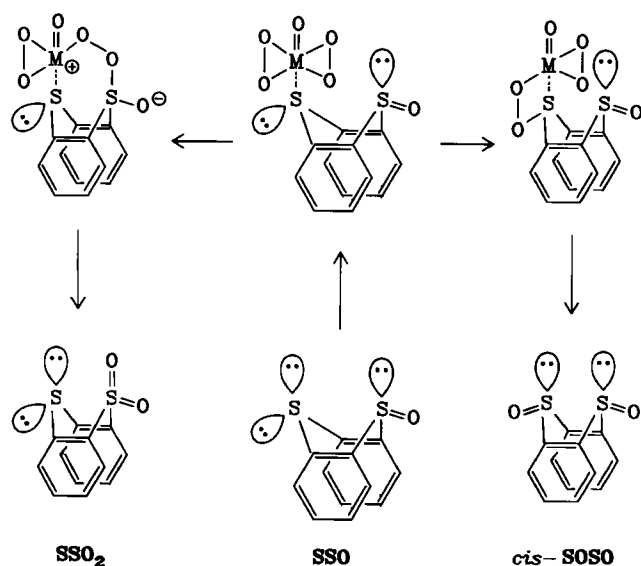
[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. B. B. Lohray [*]
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

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

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

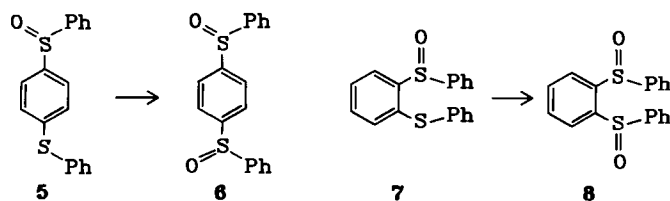
sen, ist authentisches *trans*-SOSO unter den Bedingungen des Sauerstofftransfers und der HPLC-Analyse stabil.

Ein plausibler Mechanismus für diese Reaktionen ist in Schema 1 skizziert. Zuerst wird das Metallzentrum am nucleophileren Sulfidschwefel von SSO unter Ligandenaustausch komplexiert. Anschließend wird der Sauerstoff unter Bildung von SSO₂ transanular auf den Sulfoxidschwefel übertragen; Oxidation am komplexierten Sulfidschwefel führt zu *cis*-SOSO.



Schema 1. Komplexierungsmechanismus für die Sauerstoffübertragung auf Thianthren-5-oxid SSO.

Unerwartet ist der Befund, daß die Produkte SSO₂ und *cis*-SOSO in gleichen Anteilen entstehen. Nach Molekülmodellen kann der transanulare Sauerstofftransfer bequem in der bekannten gefalteten Konformation von SSO stattfinden. Die sterische Abschirmung des äquatorialen einsamen Elektronenpaars durch die *peri*-H-Atome begünstigt die erforderliche axiale Komplexierung am Sulfidschwefel. Diese sehr spezielle Anordnung des Sauerstoffdonors und Sauerstoffacceptors bedingt auch, daß *cis*-SOSO gebildet wird; ein peripherer Angriff ohne Komplexierung müßte zu *cis*- und *trans*-SOSO führen. Eine weitere Voraussetzung ist vermutlich der notwendige Abstand zwischen dem Sulfoxidschwefel und dem komplexierten Molybdänoxidans. Folgende Reaktionen stützen diese Vorstellungen: Sauerstofftransfer mit (HMPT)MoO₅ in CH₂Cl₂ auf 1-(Phenylsulfinyl)-4-(phenylthio)benzol **5** und



auf das *ortho*-Isomer **7** gab, neben Spuren der Trioxide (doppelte Sauerstoffübertragung), ausschließlich die Disulfoxide **6** bzw. **8**. Eine „transanulare“ Sauerstoffübertragung beim *ortho*-Derivat **7** hätte zum Sulfon führen müssen. Somit sind für den transanularen Sauerstofftransfer neben dem günstigen Abstand zwischen den Schwefelzen-

tren auch die Konformation und der sterische Zugang zu dem zu komplexierenden einsamen Elektronenpaar am Sulfidschwefel wichtig.

Anscheinend sind diese Bedingungen optimal beim starren und gefalteten Thianthren-5-oxid erfüllt. Diese Vorstellung wird dadurch gestützt, daß bei der Oxidation von **7** mit (HMPT)MoO₅ ein 1:1-Gemisch von *cis*- und *trans*-Disulfoxid **8**^[5] gebildet wurde, während aus SSO nur *cis*-SOSO neben SSO₂ entstand. Wir vermuten, daß bei **7** beide einsamen Elektronenpaare am Sulfidschwefel komplexiert werden können und bei SSO nur das axiale (Schema 1). Weiterhin spiegelt die fast ausschließliche Oxidation der Substrate **5** und **7** am Sulfidschwefel den elektrophilen Charakter^[6] der Übergangsmetallperoxide wider.

Die hier für Thianthren-5-oxid SSO und (HMPT)MoO₅ postulierte transanulare Sauerstoffübertragung (nur *cis*-SOSO; Verhältnis SOSO : SSO₂ 1 : 1) läßt vermuten, daß der Sulfidschwefel des Sauerstoffacceptors SSO am Metallzentrum des Sauerstoffdonors (HMPT)MoO₅ während des Sauerstofftransfers komplexiert ist. Ob diese Komplexierung auch bei anderen Substraten (Olefinen, Aminen, Phosphanen usw.) stattfindet, kann man noch nicht allgemein ableiten^[4]. Das Konzept bietet jedoch interessante Möglichkeiten für Synthesen mit stereoselektiv gesteuertem Sauerstofftransfer.

Eingegangen am 24. Oktober,
veränderte Fassung am 6. Dezember 1985 [Z 1508]

- [1] W. Adam, W. Haas, G. Sieker, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5020.
- [2] W. Adam, H. Dürr, W. Haas, B. B. Lohray, *Angew. Chem.* **98** (1986) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 101.
- [3] H. Mimoun, *Angew. Chem.* **94** (1982) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 734.
- [4] a) R. C. Michalson, R. E. Palermo, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1990; b) P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 291; c) R. Curci, S. Giannattasio, O. Sciacovelli, L. Troisi, *Tetrahedron* **40** (1984) 2763; d) F. Di Furia, G. Modena, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 1852.
- [5] G. Leandri, M. Pallati, *Bull. Sci. Fac. Chim. Ind. (Bologna)* **14** (1956) 54.
- [6] F. Di Furia, G. Modena, R. Seraglia, *Synthesis* **1984**, 325.

Optisch aktive α -Chlor-(*E*)-crotylboronsäureester durch Allylumlagerung

Von Reinhard W. Hoffmann* und Stefan Dresely

α -Chlorallylboronsäureester^[1] gehören zu den α -chiralen Allylelement-Verbindungen, deren Addition an Aldehyde unter hoher oder vollständiger Chiralitätsübertragung abläuft^[2]. Leider konnten wir den homologen α -Chlorcrotylboronsäureester **3** nicht analog nach dem Verfahren von Matteson et al.^[3] darstellen. Deswegen entwickelten wir einen anderen Zugang zu **3** unter Ausnutzung einer Allylumlagerung (Schema 1). Dazu wurde racemisches oder optisch aktives 3-Butin-2-ol **1** silyliert und mit Dicyclohexylboran hydroboriert. Das resultierende Alkenyl-dicyclohexylboran konnte selektiv^[4] an den beiden Alkyl-Bor-Bindungen mit Trimethylamin-oxid zum Vinylboronsäureester oxidiert werden, der mit Pinacol zu **2** umgesetzt wurde. Durch Reaktion mit Sulfinylchlorid gelangten wir unter Allylumlagerung zum α -Chlor-(*E*)-crotylboronsäureester **3**, der ohne weitere Reinigung mit einer Reihe repräsentativer Aldehyde umgesetzt wurde.

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. S. Dresely
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg