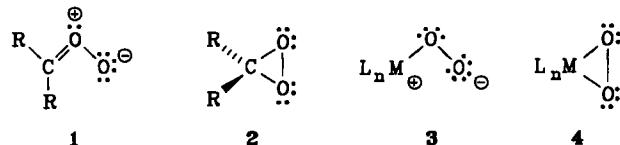
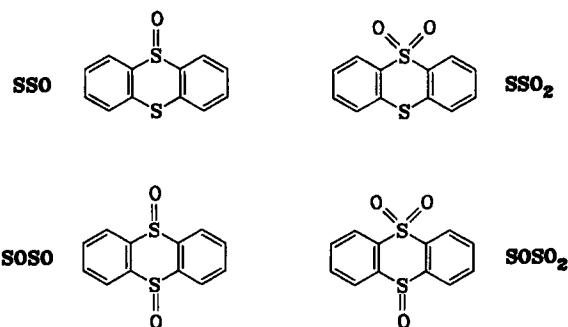


- [6] Die Gesamtausbeute an den Komplexen 2–4 beträgt nach Chromatographie an Al_2O_3 und Kristallisation ca. 60–80%. 2 konnte von 3a,b abgetrennt werden; 3a,b und 4a,b ließen sich jedoch nicht trennen. Aus den Signalintensitäten der ^{13}C -NMR-Spektren schließen wir, daß 3a,b und 4a,b jeweils in ungefähr gleichen Anteilen entstanden waren. Ausgewählte NMR-Daten: 2 (CDCl_3): ^1H -NMR: $\delta = 5.05$ (C_5H_5); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR: $\delta = 299.4$ ($\mu_3\text{-C}$); $^{195}\text{Pt}[^1\text{H}]$ -NMR (zu hoher Frequenz von Σ (^{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_5H_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}Pt [^1H]-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_5H_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: $\delta = 1726$ ($J_{\text{PtH}} = 410$, $J_{\text{wPt}} = 132$ Hz), 1641 ($J_{\text{PtH}} = 234$ Hz), 1139 ($J_{\text{PtH}} = 410$, $J_{\text{wPt}} = 117$ 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, $\beta=93.77(6)$ °, $V=5533(7)$ Å 3 ; $\rho_{\text{ber.}}=2.50$ g cm $^{-3}$, $F(000)=3791$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha})=142.70$ cm $^{-1}$; $2\theta < 40$ ° (Mok_a, $\lambda=0.70169$ Å, $\Theta=2\Theta$ -Scan, 293 K); 2356 absorptionskorrigierte Reflexe. Patterson-Methode (Nicolet XTL), $R_1=0.068$, $R_2=0.072$ ($I \geq 1.0 \sigma(I)$); 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. $[\text{Hg}_3\text{Os}_6(\text{CO})_{13}]$: M. Fajardo, H. D. Holden, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 24, $[\text{Ir}_3\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)]$; M. J. Freeman, A. D. Miles, M. Murray, A. G. Orpen, F. G. A. Stone, *Polyhedron* 3 (1984) 1093, $[\text{Fe}_3\text{Pt}_3(\text{CO})_{15}]^n$ (n=1, 2); G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7973. In derartigen Komplexen liegen kantenverknüpfte 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 $\text{Ni}_2\text{Pt}_2\text{W}_4$ -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, $\alpha=105.85(5)$, $\beta=89.80(4)$, $\gamma=114.06(3)$ °, $V=2877(3)$ Å 3 ; $\rho_{\text{ber.}}=2.62$ g cm $^{-3}$, $F(000)=2027$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha})=138.21$ cm $^{-1}$; $2\theta < 50$ ° ($\Theta=2\Theta$ -Scan, 200 K); 5077 absorptionskorrigierte Reflexe. $R_1=0.100$, $R_2=0.106$ ($I \geq 5\sigma(I)$). Siehe auch [7b]. Ausgewählte Bindungslängen (Å) (Mittelwerte): W-Pt(Ni) 2.691(4), Ni···Pt 2.783(5), $\mu_3\text{-C-W}$ 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. Carriido, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *J. Am. 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.



cyclische Valenzstruktur 4 wiedergegeben werden^[3]. Erwartungsgemäß sollte der endständige Sauerstoff von 3 nucleophil auf Thianthren-5-oxid übertragen werden als der Sauerstoff von 4; eine vorhergehende Komplexbildung 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 Komplexbildung des Oxydans 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 Komplexbildung 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 $(\text{HMPT})\text{CrO}_5$, $(\text{HMPT})\text{MoO}_5$, $(\text{HMPT})_2\text{MoO}_5$, $(\text{HMPT})(\text{H}_2\text{O})\text{MoO}_5$, $(\text{HMPT})\text{WO}_5$ und $(\text{HMPT})(\text{H}_2\text{O})\text{WO}_5$ (HMPT bedeutet Hexamethylphosphorsäuretriamid) 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 (**SSO₂**) 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 **SSO₂** und **SOSO** ergab, daß **SOSO** ca. dreimal schneller als **SSO₂** von $(\text{HMPT})\text{MoO}_5$ oxidiert wurde.
- c) Ein sofort nach Vermischen von **SSO** und $(\text{HMPT})_2\text{MoO}_5$ 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 **SSO₂** und **SOSO** im Filtrat.
- d) Es entstand nur das *cis*-Isomer von Thianthren-5,10-dioxid (*cis*-**SOSO**), wenn **SSO** mit $(\text{HMPT})\text{MoO}_5$ in CH_2Cl_2 oxidiert wurde. Wie Kontrollversuche bewie-

Thianthren-5-oxid als mechanistische Sonde bei Sauerstofftransferreaktionen: Komplexbildung 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]. Carbo-nyloxide 1 und Dioxirane 2 sind demnach chemisch verschiedene Spezies^[2]. Peroxokomplexe der Übergangsmetalle können analog 1 und 2 durch ihre dipolare 3 bzw.

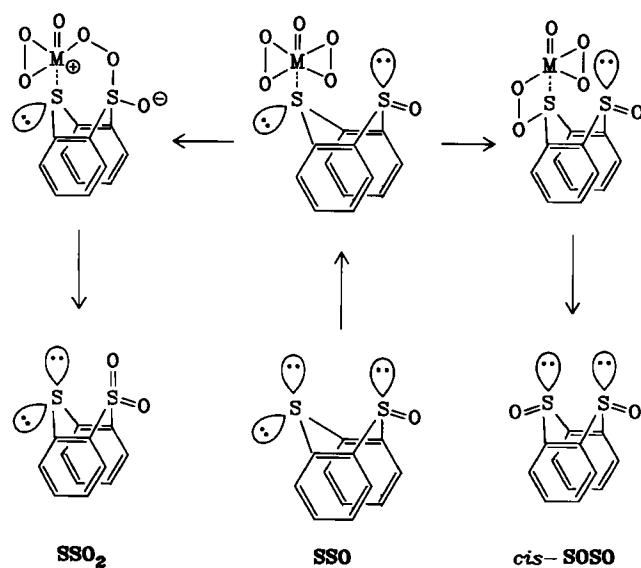
[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. B. B. Lohray [*]
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

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

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

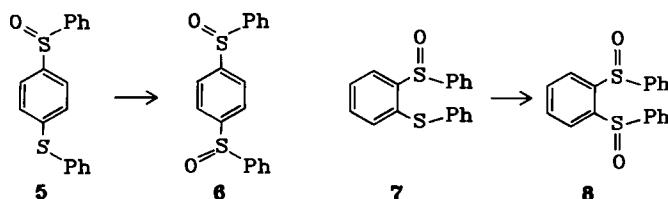
sen, ist authentisches *trans*-SOSO unter den Bedingungen des Sauerstofftransfers und der HPLC-Analyse stabil.

Ein plausibler Mechanismus für diese Reaktionen ist in Schema 1 skizziert. Zuerst wird das Metallzentrum am nucleophileren Sulfidschwefel von SSO unter Liganden-austausch komplexiert. Anschließend wird der Sauerstoff unter Bildung von SSO_2 transanular auf den Sulfoxid-schwefel übertragen; Oxidation am komplexierten Sulfid-schwefel führt zu *cis*-SOSO.



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

Unerwartet ist der Befund, daß die Produkte SSO_2 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 Elektronenpaares durch die *peri*-H-Atome begünstigt die erforderliche axiale Komplexbildung am Sulfidschwefel. Diese sehr spezielle Anordnung des Sauerstoffdonors und Sauerstoffacceptors bedingt auch, daß *cis*-SOSO gebildet wird; ein peripherer Angriff ohne Komplexbildung müßte zu *cis*- und *trans*-SOSO führen. Eine weitere Voraussetzung ist vermutlich der notwendige Abstand zwischen dem Sulfoxid-schwefel und dem komplexierten Mo-lybdänoxidans. Folgende Reaktionen stützen diese Vorstellungen: Sauerstofftransfer mit $(\text{HMPT})\text{MoO}_5$ in CH_2Cl_2 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 Schwefelen-

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 $(\text{HMPT})\text{MoO}_5$ ein 1:1-Gemisch von *cis*- und *trans*-Disulfoxid 8^[5] gebildet wurde, während aus SSO nur *cis*-SOSO neben SSO_2 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 Übergangsmetallperoxyde wider.

Die hier für Thianthren-5-oxid SSO und $(\text{HMPT})\text{MoO}_5$ postulierte transanulare Sauerstoffübertragung (nur *cis*-SOSO; Verhältnis SOSO : SSO_2 1:1) läßt vermuten, daß der Sulfidschwefel des Sauerstoffacceptors SSO am Metallzentrum des Sauerstoffdonors $(\text{HMPT})\text{MoO}_5$, während des Sauerstofftransfers komplexiert ist. Ob diese Komplexbildung 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 -Chlorallylborationssäureester^[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-dicyclohexyl-boran 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 Sulfurylchlorid 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