

um die zentrale ZrOZr-Einheit gruppierten Liganden zueinander auf Lücke stehen, sind sie im neuen Komplex **3** verdeckt angeordnet (Abb. 2). Außerdem ist der Torsionswinkel  $\alpha$  auf  $13.5^\circ$  und der Abstand zwischen den beiden Metallatomen auf  $3.801(1) \text{ \AA}$  herabgesetzt. Hieraus resultiert in **3** ein deutlich kleinerer ZrOZr-Winkel als in **4** ( $156.0^\circ$  bzw.  $168.9^\circ$ ); somit liegt in **3** die größte Abweichung von der Linearität vor, die man bisher in oxoverbrückten Zweikernkomplexen der Cyclopentadienylmetall-Serie beobachtet hat<sup>[11]</sup>.

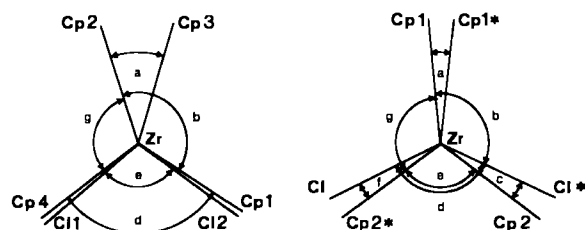
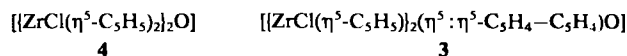


Abb. 2. Molekülkonformation der  $\mu$ -Oxo-Komplexe **4** (links) und **3** (rechts) entlang des Zr-Zr\*-Vektors. Torsionswinkel  $[\alpha]$ :

	a	b	c	d	e	f	g
<b>4</b>	34.7	143.5	1.9	109.2	105.4	1.8	109.2
<b>3</b>	13.5	121.4	13.8	130.7	103.0	13.8	121.7

In **4** befinden sich die Winkel  $c$  bzw.  $f$  zwischen Cp1 und Cl2 bzw. Cl1 und Cp4. Die Atome Cl2, Cp3, Cp4 sind an das Atom Zr\* koordiniert.

Nach den spektroskopischen Daten<sup>[7]</sup> behält **3** auch in Lösung die in Abbildung 1 wiedergegebene Festkörperstruktur bei. Die Spiegelsymmetrie der Vorstufe **2** in Lösung ist in **3** verloren gegangen (ABCD-Spinsystem im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>[7]†</sup>).

Daß der starre Fulvalen-Brückenligand zwei Metallatome eng miteinander verklammern kann, ist bekannt<sup>[12]</sup>. Wie die Synthese von **2** zeigt, ist dies nun auch bei den bisher kaum untersuchten Zr<sup>III</sup>-Komplexen gelungen. **2** dürfte sich durch Austausch der verbrückenden Chloro-Liganden gegen andere funktionelle Gruppen vielfältig abwandeln lassen.

Eingegangen am 12. November,  
ergänzte Fassung am 18. Dezember 1985 [Z 1534]

- [1] K. I. Gell, T. V. Harris, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 481.  
 [2] K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2687; G. Fochi, G. Guidi, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1253; T. Cuenca, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **293** (1985) 61; S. R. Wade, M. G. H. Wallbridge, G. R. Willey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2555.  
 [3] G. P. Pez, J. N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 1; M. Bottrill, P. D. Gavens, J. McMeeking in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, S. 281.  
 [4] Fulvalen-Titan-Komplexe: a) H. H. Brintzinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6182; b) A. Davison, S. S. Wreford, *ibid.* **96** (1974) 3017; c) L. J. Guggenberger, F. N. Tebbe, *ibid.* **95** (1973) 7870; d) *ibid.* **98** (1976) 4137; e) J. J. Salzmänn, P. Mosiman, *Helv. Chim. Acta* **50** (1976) 1831; f) G. J. Olthof, *J. Organomet. Chem.* **128** (1977) 367; g) E. G. Perevalova, I. F. Urazowski, D. A. Lemenovskii, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *ibid.* **289** (1985) 319.  
 [5] D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, P. I. Riley in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, S. 606.  
 [6] Für  $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_n]$  ( $n \geq 2$ ) hatte man eine mit **2** analoge Struktur vorgeschlagen [1], obwohl kein Massenspektrum erhalten werden konnte und kryoskopische Molmassebestimmungen eine konzentrationsabhängige Oligomerisierung nahegelegt hatten.

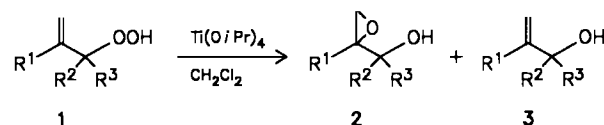
- [7] **Arbeitsvorschrift:** Eine Lösung von 1.17 g (4 mmol) **1** in 50 mL Toluol wird mit 1proz. Natriumamalgam (138 mg Na; 6 mmol) versetzt und dann 12 h unter  $\text{N}_2$  bei Raumtemperatur gerührt. Die während dieser Zeit tiefrot werdende Lösung wird anschließend noch 8 h unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt **2** läßt sich nach Filtration, Eindampfen des Filtrats im Vakuum und Umkristallisation des Rohprodukts aus Toluol/ $n$ -Hexan in 75% Ausbeute (0.76 g) isolieren. Analysenrein erhält man die Substanz durch Sublimation im Hochvakuum; das Oxo-Derivat **3** sublimiert bei ca.  $120^\circ\text{C}$ , reines **2** aber erst bei  $190^\circ\text{C}$ . - **Spektren:** EI-MS: **2**,  $M^+$  508; **3**,  $M^+$  524; beide Molekül-Ionen weisen die korrekten Isotopenmuster für  $\text{Zr}_2\text{Cl}_2$ -haltige Spezies auf. - IR von **3** (KBr),  $\nu(\text{ZrOZr})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 735 s, 702 s. - NMR (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $34^\circ\text{C}$ ): **2**:  $^1\text{H}$ :  $\delta = 5.57$  (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.93 (Pseudotriplett, 4H), 3.97 (Pseudotriplett, 4H). Die Pseudotriplets stammen aus einem AA'BB'-Spinsystem mit  $J_{\text{exp}} = J_{\text{AB}} \approx 2.7 \text{ Hz}$ . -  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 104.7$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 104.6 und 101.1 ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ), 106.2 ( $\text{C}_1$ ). - **3**:  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $28^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 6.27$  (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.75 (m\*, 2H), 6.56 (m\*, 2H), 6.32 (m\*, 2H), 5.97 (m\*, 2H); m\* = Multiplets eines ABCD-Spinsystems. -  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 114.2$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 104.2, 111.8, 113.7, 114.6 ( $\text{C}_2$ -5),  $\text{C}_1$  nicht beobachtet.  
 [8] B. A. Frenz et al.: *SDP, Structure Determination Package*, College Station, TX 77840 (USA). **3**: blaßgelbe Kristalle (aus Toluol):  $a = 1552.8(2)$ ,  $b = 1235.9(2)$ ,  $c = 1429.3(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 109.61(1)^\circ$ ,  $V = 2583.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\text{C}_2/\text{c}$ ,  $Z = 4$ ,  $F_{000} = 794$ ,  $\rho = 1.59 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 10.2 \text{ cm}^{-1}$ ; CAD-4 (Enraf Nonius),  $\text{MoK}\alpha$ , Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan ( $\Delta\omega = 0.80^\circ + 0.30 \text{ tg } \theta$ ,  $2^\circ \leq \theta \leq 22^\circ$ ),  $t_{\text{max}} = 60 \text{ s}$ ,  $h(-16/16)$ ,  $k(0/13)$ ,  $l(-15/15)$ , 1471 Reflexe ( $I \geq 1\sigma(I)$ ). - Strukturlösung: Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffatome wurden in Idealpositionen angenommen und so bei der Berechnung der Strukturaktoren zwar berücksichtigt, aber nicht verfeinert;  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.055$ . - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 661, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.  
 [9] S. Motherwell: *PLUTO, Program for Plotting Molecules and Crystal Structures*, Cambridge (UK).  
 [10] J. F. Clarke, M. G. B. Drew, *Acta Crystallogr. B* **30** (1974) 2267.  
 [11] J. L. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **166** (1979) 179, zit. Lit.  
 [12] K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *Organometallics* **3** (1984) 82; J. C. Smart, C. J. Curtis, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1788, zit. Lit.

## Ein einfacher Zugang zu 2-Epoxyalkoholen: Titan(IV)-katalysierter Sauerstofftransfer von Allylhydroperoxiden\*\*

Von Waldemar Adam\*, Axel Griesbeck und Eugen Staab

Während die Chemie gesättigter Hydroperoxide in Gegenwart von Metallen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war<sup>[1]</sup>, ist über das Verhalten ungesättigter Hydroperoxide noch wenig bekannt<sup>[2]</sup>. Reaktionen mit Titan(IV)-isopropylalkoholat sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben.

Die Allylhydroperoxide **1a-d**<sup>[3]</sup> werden unter milden Bedingungen in Gegenwart stöchiometrischer wie auch katalytischer Anteile (1–5 Mol-%)  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  in die 2-Epoxyalkohole **2a-d** übergeführt.



\* Prof. Dr. W. Adam, Dr. A. Griesbeck, Dipl.-Chem. E. Staab  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 172: Molekulare Mechanismen kanzerogener Primärveränderungen), der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 1 zeigt, daß unabhängig vom Substitutionsgrad (primär, sekundär oder tertiär) des Hydroperoxides 1 die Epoxyalkohole 2 in guten Ausbeuten isoliert werden können. Die Epoxyalkohole 2b und 2d werden mit Diastereoverhältnissen von 95:5 bzw. 90:10 gebildet. Bei der Umsetzung von 1d tritt als Nebenprodukt der Allylalkohol 3d auf; außerdem müssen größere Anteile  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  als gewöhnlich eingesetzt werden. Diese Befunde veranlassen uns zu einer mechanistischen Untersuchung dieser Sauerstofftransferreaktion.

Tabelle 1. Synthese von 2-Epoxyalkoholen 2 [a].

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. [%] [b]	Diastereome- renverh. [c]
a	<i>n</i> Bu	H	H	87	
b	Me	<i>n</i> Bu	H	84	95:5
c	Me	Me	Me	91	
d	CO <sub>2</sub> Et	Me	H	68 [d]	90:10

[a] Ca. 0,1 M Hydroperoxidlösung, 0°C, bei 1a–c: 1–5%  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ , bei 1d: äquimolar; nach der Reaktion (verfolgt durch DC und NMR) Zugabe von 1 ml H<sub>2</sub>O pro mmol  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ ; Filtration über Celite. [b] Ausbeuten nach Kugelrohrdestillation. [c] Diastereomerenverhältnisse bestimmt durch 400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR. [d] Außerdem entsteht 3d in 25% Ausbeute. 2d und 3d wurden nicht getrennt; Zuordnung durch NMR-Vergleich mit authentischen Proben.

merenverhältnissen von 95:5 bzw. 90:10 gebildet. Bei der Umsetzung von 1d tritt als Nebenprodukt der Allylalkohol 3d auf; außerdem müssen größere Anteile  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  als gewöhnlich eingesetzt werden. Diese Befunde veranlassen uns zu einer mechanistischen Untersuchung dieser Sauerstofftransferreaktion.

Als Modellreaktion wählten wir die Umsetzung von 1c mit  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ . Die Ergebnisse können in drei Punkten zusammengefaßt werden:

- der Sauerstofftransfer verläuft nicht (oder nur untergeordnet) intramolekular<sup>[4]</sup>: 1c ist in Gegenwart katalytischer Anteile  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  (5%) längere Zeit stabil
- Kettenträger im Schritt 1c → 2c ist der Allylalkohol 3c: Zusatz von kleinen Anteilen 3c zu einer 20:1-Mischung aus 1c und  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  beschleunigt die Reaktion deutlich
- das Epoxyhydroperoxid 4c konnte zu keinem Zeitpunkt nachgewiesen werden. Unabhängig dargestelltes 4c<sup>[5]</sup> überträgt Sauerstoff wesentlich langsamer als das Allylhydroperoxid 1c, sollte also bei der Reaktion 1c → 2c akkumuliert werden.

Wir schlagen deshalb den in Schema 1 gezeigten Mechanismus vor. Im Falle des Allylhydroperoxides 1c muß  $k_2$

wesentlich größer sein als  $k_1$ ; 3c liegt unter der NMR-Nachweisgrenze. Weiterhin ist  $k_3$  vernachlässigbar klein und 4c nicht beteiligt. Bei der Umsetzung von 1d mit  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  sind die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  vergleichbar groß; deswegen reichert sich 3d an. Dies erklärt auch, warum bei letzterer Reaktion größere Anteile (30–40 Mol-%)  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  zur vollständigen Umsetzung notwendig sind.

Die hier aufgezeigte Reaktion ermöglicht es, die durch En-Reaktion<sup>[6]</sup> mit Singulett-Sauerstoff leicht zugänglichen Allylhydroperoxide in synthetisch wertvolle 2-Epoxyalkohole umzuwandeln.

Eingegangen am 25. November,  
ergänzte Fassung am 19. Dezember 1985 [Z 1549]

- [1] a) G. Sosnovsky, D. J. Rawlinson in D. Swern (Hrsg.): *Organic Peroxides*, Vol. 2, Wiley, New York 1971; b) K. B. Sharpless, T. R. Verhoeven, *Aldrichim. Acta* 12 (1979) 63.
- [2] a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi: *Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York 1981, S. 33; b) K. Allison, P. Johnson, G. Foster, M. B. Sparke, *Ind. Eng. Chem.* 5 (1966) 166; c) J. E. Lyons, *Adv. Chem. Ser.* 132 (1974) 64.
- [3] 1a–c wurden durch Photooxygenierung (Dichlormethan, Tetraphenylporphyrin, 150-Watt-Na-Lampe, 0°C) aus den entsprechenden Olefinen dargestellt. 1d entstand als einziges Produkt bei der Photooxygenierung (Tetrachlormethan, Tetraphenylporphyrin, 150-Watt-Na-Lampe, 0°C) von (E)-2-Methyl-2-butensäureethylester (88% Ausbeute); W. Adam, A. Griesbeck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] Allison et al. [2b] berichten von einer intramolekularen, Lyons [2c] berichtet von einer intermolekularen Reaktion von Allylhydroperoxiden mit Organovanadiumverbindungen.
- [5] D. Leclercq, J.-P. Bats, P. Picard, J. Moulines, *Synthesis* 1982, 778.
- [6] a) K. Gollnick, H. J. Kuhn in H. H. Wasserman, R. W. Murray (Hrsg.): *Singlet Oxygen*, Academic Press, New York 1979, S. 287–429; b) A. A. Frimer (Hrsg.): *Singlet Oxygen*, Vol. 2, Part 1, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1985.

## Tris(pentacarbonylrhenium)sulfonium-, -selenonium- und -telluronium-Ionen: Synthese und Struktur von $[(\text{OC})_5\text{Re}]_3\text{E}^+\text{BF}_4^-$ (E = S, Se, Te)\*\*

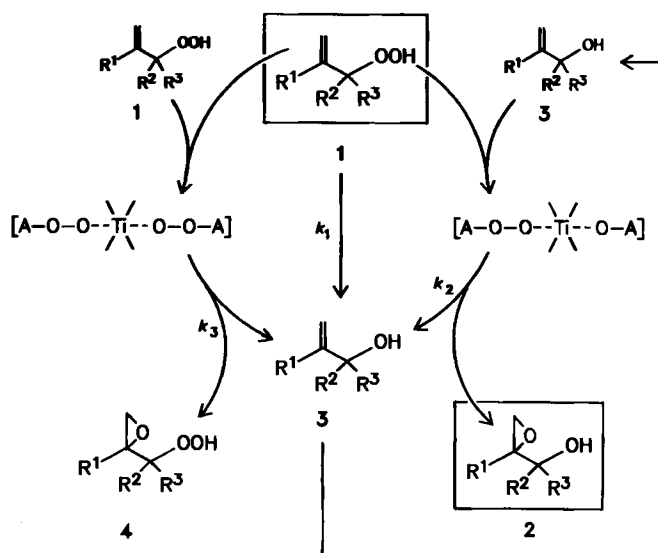
Von Wolfgang Beck\*, Wolfgang Sacher und Ulrich Nagel  
Professor Rudolf Gompfer zum 60. Geburtstag gewidmet

Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium(I) 1 verhält sich wie das koordinativ und elektronisch ungesättigte Kation  $(\text{OC})_5\text{Re}^+$  und addiert zahlreiche Nucleophile<sup>[1]</sup>.  $(\text{OC})_5\text{Re}^+$  (16e) ist isolobal<sup>[2]</sup> mit dem Carbenion  $\text{R}_3\text{C}^+$  (6e). Ein neues Beispiel für die Analogie zwischen Anorganischer und Organischer Chemie fanden wir in der Reaktion von 1 mit Alkalimetallchalkogeniden, die zu den tris-metallierten Sulfonium-, Selenonium- bzw. Telluronium-Salzen 2–4 führt. Diese Reaktion entspricht der Alkylierung von Chalkogeniden (z. B. mit Alkylhalogenid). 1 wurde mit  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  bzw.  $\text{Li}_2\text{Te}$  heterogen bei 20°C in Dichlormethan unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit umgesetzt. Die IR-Spektren (Tabelle 1) von 2–4 sind im  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Bereich einander sehr ähnlich.

Sternförmige Komplexe vom Typ  $\text{EM}_3$  mit Metall-Chalkogen-Einfachbindungen ohne Metall-Metall-Bindungen sind selten, z. B. 6–9<sup>[3–6]</sup>, während eine große Anzahl von Carbonylchalkogen-Clustern mit  $\mu_3$ -Chalkogenbrücken

[\*] Prof. Dr. W. Beck, W. Sacher, Dr. U. Nagel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*\*] Metallorganische Lewis-Säuren, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 21. Mitteilung: K. Raab, M. Appel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 291 (1985) C28.



Schema 1. A = R<sup>1</sup>-C(=CH<sub>2</sub>)-CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-.