

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)\*\*

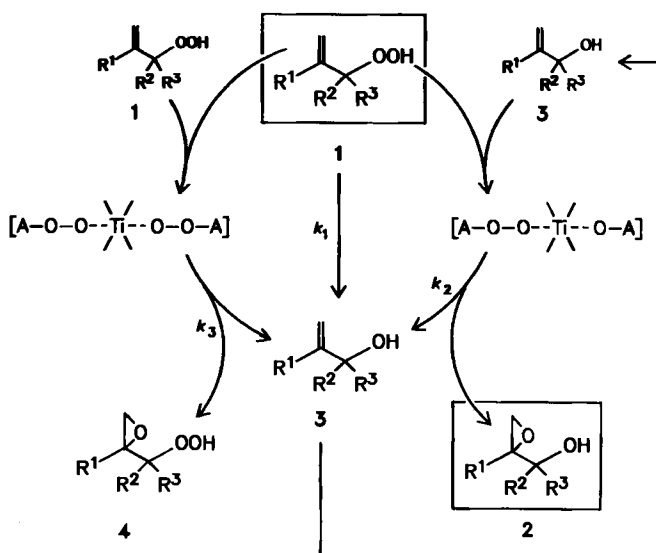
Von Wolfgang Beck\*, Wolfgang Sacher und Ulrich Nagel  
Professor Rudolf Gompfer zum 60. Geburtstag gewidmet

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>-.

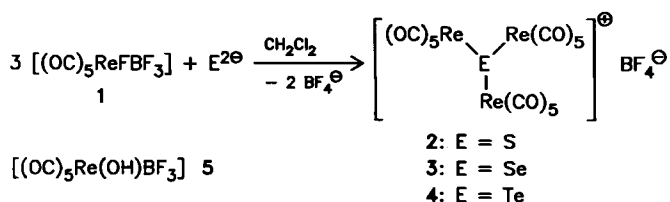
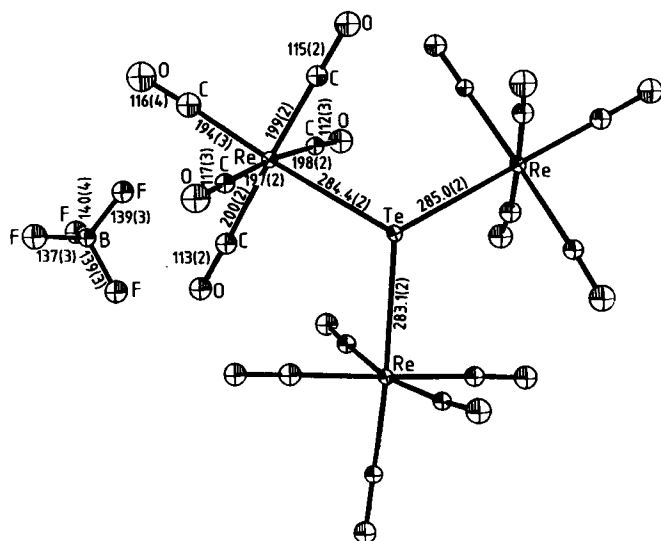
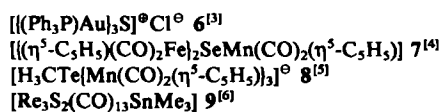


Tabelle 1. IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ] von 2-5.

	$\bar{\nu}(\text{CO})$ [a]	$\bar{\nu}(\text{OH})$ [b]	$\bar{\nu}(\text{BF})$ [b]
2	2145 s, 2060 vs, 2045 s, 2006 s		1060 m
3	2142 s, 2056 vs, 2045 s, 2011 s		1060 m
4	2137 s, 2054 vs, 2045 s, 2016 s		1060 m
5		3365 m	1092 m, 963 m 772 w

[a] In Nitromethan. [b] In Nujol.

bekannt ist<sup>[7]</sup>. Die Röntgen-Strukturanalyse von 4 (Abb. 1) zeigt mit einem Te-Re-Abstand von 284 pm eine Re-Te-Einfachbindung an; ein vergleichbarer Te-W-Abstand (274 pm) liegt in  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Te}_2]^{[9]}$  vor. In  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_3\text{Te}^{[8]}$  beträgt die Bindungslänge der Mn=Te-Doppelbindung dagegen 249 pm. Wie für die  $(\text{Fe}_2\text{Mn})\text{Se}$ -Einheit in 7<sup>[4]</sup> wird für die  $\text{Re}_3\text{Te}$ -Einheit in 4 eine Winkelsumme von 338° gefunden (vgl. Tabelle 2).



heit (254 pm)<sup>[6]</sup> überein. In Komplexen mit Metall-Schwefel-Mehrfachbindungen sind die Metall-S-Abstände wesentlich kürzer<sup>[10]</sup>. Wie früher vorgeschlagen<sup>[11]</sup> ist der Trifluorhydroxoborat-Ligand im Kristall aus **2** und **5** über das O-Atom an das Rhenium gebunden; zwischen der OH-Gruppe und dem „freien“ BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion lassen sich Wasserstoffbrücken F<sub>3</sub>B-F...H-O-BF<sub>3</sub> (F-O 267 pm) erkennen.

### Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. **1** wurde unmittelbar vor der Umsetzung aus [Re(CO)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>] und HBF<sub>4</sub> (54proz. in Diethylether) dargestellt [12]. Die Alkalimetallchalkogenide wurden mehrere Stunden im Hochvakuum bei etwa 40–50°C getrocknet. – **2**: 0.29 mmol (120 mg) **1** und 0.15 mmol (12 mg) Na<sub>2</sub>S werden in 3 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Rückstand wird abzentrifugiert, mit 2 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Im IR-Spektrum des Produktgemisches dürfen keine Banden des koordinierten BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ions mehr auftreten. Sodann wird der Rückstand zweimal mit je 3 mL Nitromethan extrahiert. **2** wird durch Eintropfen der intensiv rotvioletten Lösung in 20 mL Et<sub>2</sub>O gefällt und 4–5 h im Hochvakuum bei 30–40°C getrocknet; Ausbeute 60 mg (55%). – **3** und **4** werden analog hergestellt.

Eigenschaften von **2–4**: stabil an Luft, Zersetzung ab ca. 120°C unter Braunfärbung; **2** rotviolett; **3** blauviolett; **4** rot.

Eingegangen am 2. Dezember 1985,  
ergänzte Fassung am 15. Januar 1986 [Z 1562]

- [1] K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3830, zit. Lit.
- [2] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.
- [3] C. Kowala, J. M. Swan, *Aust. J. Chem.* **19** (1966) 547.
- [4] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* **295** (1985) 175.
- [5] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, C. Hecht, *J. Organomet. Chem.* **290** (1985) 53.
- [6] E. Röttinger, V. Küllmer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1216.
- [7] Vgl. beispielsweise H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **87** (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 322; M. D. Curtis, W. M. Butler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 998.
- [8] M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 10.
- [9] O. Scheidsteger, G. Huttner, K. Dehnicke, J. Pebler, *Angew. Chem.* **97** (1985) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 428.
- [10] T. J. Greenhough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3543; A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Böge, *Angew. Chem.* **93** (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 934.
- [11] K. Raab, B. Olgemöller, K. Schlöter, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **214** (1981) 81.
- [12] K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3169.
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51755, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

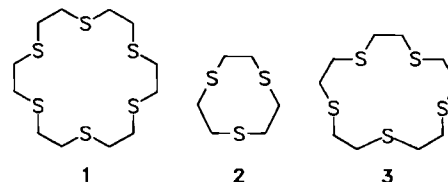
## Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe mit 1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan\*\*

Von Alexander J. Blake, Robert O. Gould, Aidan J. Lavery und Martin Schröder\*

Während die Koordinationschemie von Metallionen der ersten Übergangsreihe mit makrocyclischen Liganden in den letzten 20 Jahren sehr ausführlich untersucht wurde<sup>[1]</sup>, steckt die entsprechende Chemie der Metalle der 2. und 3. Übergangsreihe mit makrocyclischen, nicht porphyrinoiden Liganden noch in den Anfängen. Bei Arbeiten über

die Synthese von Metallkomplexen der Platinmetalle mit makrocyclischen Liganden haben wir die Komplexbildung von d<sup>8</sup>-Metallionen mit den bekannten Polythio-Liganden **1** und **2** untersucht.

Kronenether mit Sauerstoff als Donor und verwandte Ionophore können Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen oft hochselektiv binden; die entsprechenden Polythia-Systeme scheinen dagegen Übergangsmetall-Ionen besser zu komplexieren. So wurden homoleptische oktaedrische Komplexe des Typs [M(**1**)]<sup>2+</sup> (M = Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>)<sup>[2]</sup> und [M(**2**)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (M = Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>)<sup>[3]</sup> sowie die tetraedrischen und trigonal-bipyramidalen Spezies [Cu(**3**)]<sup>+</sup> und [Cu(**3**)]<sup>2+</sup><sup>[4]</sup> be-



schrieben. Wir stellten kürzlich das zweikernige Kupfer(I)-Addukt [Cu<sub>2</sub>(**1**)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup><sup>[5]</sup> her, in welchem **1** facial über je drei Schwefel-Donoratome an die beiden tetraedrischen Kupfer(I)-Einheiten koordiniert ist. Es war unser Ziel, weitere neue Koordinationsformen für den potentiell sechszähligen Liganden **1** zu realisieren. Im Folgenden beschreiben wir Synthese und Kristallstruktur der quadratisch-planaren Komplexe [M(**1**)]<sup>2+</sup> (M = Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>). Unter den wenigen Komplexen der Platinmetalle mit Thioethern<sup>[1,6,7]</sup> sind dies die ersten Beispiele für eine Komplexbildung mit **1**.

1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan (Hexathia[18]kronen-6) **1**<sup>[2a]</sup>, das wir aus der Mutterlauge bei der Herstellung von **2**<sup>[3]</sup> erhielten<sup>[8]</sup>, wurde 4 h mit einem Äquivalent PdCl<sub>2</sub> oder PtCl<sub>2</sub> in Dichlormethan/Acetonitril (1:3 v/v) zum Sieden erhitzt. Die gelbe Lösung wird filtriert, und nach Zugabe von NaBPh<sub>4</sub> scheiden sich gelbbraune Kristalle von [M(**1**)]BPh<sub>4</sub> ab. Die Ausbeuten betragen bis zu 70%. Zur Klärung der Koordinationsverhältnisse und der Stereochemie wurden die Komplexe röntgenographisch untersucht<sup>[9]</sup>.

In den beiden isomorphen Kationen [Pd(**1**)]<sup>2+</sup> und [Pt(**1**)]<sup>2+</sup> nimmt der Makrocyclus eine S-förmige, doppelte Boot-Konformation ein (Abb. 1). Das Metallion liegt im Inversionszentrum und ist quadratisch-planar an die vier Schwefel-Donoratome S4, S7, S4' und S7' gebunden. Die

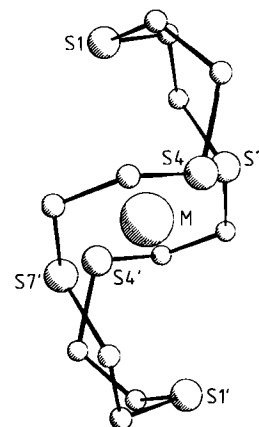


Abb. 1. Struktur des Kations [M(**1**)]<sup>2+</sup> im [M(**1**)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kristall, M = Pd oder Pt. Wichtigste Winkel [°]: M = Pd: S1-Pd-S4 75.06(5), S1-Pd-S7 103.88(5), S4-Pd-S7 86.24(5); M = Pt: S1-Pt-S4 74.16(8), S1-Pt-S7 104.78(8), S4-Pt-S7 86.76(9).

\* Dr. A. J. Blake, Dr. R. O. Gould, Dr. A. J. Lavery, Dr. M. Schröder  
Department of Chemistry, University of Edinburgh  
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council in the United Kingdom gefördert (A. J. L.). Der Firma Johnson-Matthey PLC danken wir für eine Platin-Leihgabe.