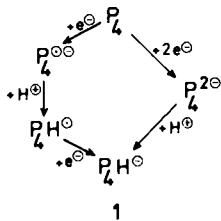


nicht vorhanden sind, kommen als Ursachen nur elektronische Effekte in Betracht (siehe unten). Der Wert von $J(P_M P_N)$ ist charakteristisch für Kopplungen zwischen Dreiringatomen mit *cis*-ständigen freien Elektronenpaaren^[12]. Daraus folgt, daß das Wasserstoffatom an P_M in *endo*-Position angeordnet ist. Eine weitere Stütze hierfür ist die starke Hochfeldlage des Protonensignals, die auf Anisotropieeffekte zurückzuführen sein sollte. Hinweise auf einen Wasserstoffs austausch zwischen P_M und P_A wurden ^{31}P -NMR-spektroskopisch nicht gefunden. Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des phosphidischen Atoms P_A von Solvens und Gegenion, während die Signallagen der anderen Phosphorkerne davon kaum beeinflußt werden.



1 steht in unmittelbarem Zusammenhang mit dem unbekannten Primärprodukt der reduzierenden Spaltung von P_4 , das aufgrund seiner Hyperreaktivität sofort vom Solvens protoniert wird. Ob zunächst das Radikal anion oder das Dianion entsteht, bleibt eine offene Frage. Die bemerkenswerte Tieffeldlage des ^{31}P -NMR-Signals für das phosphidische Atom P_A von 1 ist ein Indiz für eine ungewöhnliche Elektronenstruktur als Folge einer Hybridisierungsänderung (Verringerung des s-Charakters der Elektronenpaare^[13]), partieller Delokalisierung der anionischen Ladung in das Phosphorgerüst^[14] sowie Wechselwirkung zwischen 1 und dem Gegenion^[15].

Eingegangen am 5. April,
veränderte Fassung am 11. Mai 1988 [Z 2687]

- [1] a) M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, *Naturwissenschaften* 52 (1965) 345; b) M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, *ibid.* 53 (1966) 106; c) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755.
- [2] Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; b) *Z. Chem.* 24 (1984) 352; c) *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419.
- [3] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544.
- [4] a) R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1056; b) E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 551 (1987) 85.
- [5] P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) C5.
- [6] O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 1140.
- [7] Siehe [2c], zit. Lit.
- [8] ($\text{Na}/\text{K}/\text{HP}_4$ -Lösung: Unter Inertgas werden zu 1.01 g (0.033 g-atom) frisch destilliertem, fein verteilt weißem Phosphor (erhalten durch Lösen in 250 mL siedendem THF und anschließendes Abziehen des Lösungsmittels unter Röhren bei 10°C) bei -78°C möglichst rasch unter Röhren 11 mL (6.87 mmol) einer Naphthalinnatrium/kalium-Lösung (hergestellt durch Umsetzung von 4 g Naphthalin in 50 mL DME mit 1 mL Na/K-Legierung (1:3) bei -78°C) gespritzt. Nach 30 min erwärmt man auf -55°C. Sobald die Farbe der Reaktionslösung von grün nach rot umgeschlagen ist, wird wieder auf -78°C gekühlt und noch 15 min gerührt. Anschließend filtriert man in der Kälte und wäscht den Rückstand zunächst mit 50 mL DME (-78°C), wobei die Waschlösung verworfen wird. Dann wird mit ca. 150 mL kaltem DME portionsweise extrahiert, bis das Filtrat farblos ist. Die vereinigten Extrakte werden bei 0°C im Vakuum auf 30 mL eingeengt und zur Abscheidung restlicher P-reicherer Polyphosphide 12 h bei -78°C stehen gelassen. Filtration in der Kälte ergibt eine weitgehend reine Lösung von ($\text{Na}/\text{K}/\text{HP}_4$) in DME, die nur noch etwas Phosphor und eventuell Naphthalin enthält. Ausbeute (durch Intensitätsvergleich der ^{31}P -NMR-Signale von 1 mit dem Singulett einer $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$ -Lösung bekannter Konzentration in $[\text{D}_6]\text{Acet}$

ton ermittelt): 4%, bezogen auf Phosphor. Falls die Lösung nicht direkt weiterverwendet werden soll, kann DME bei 0°C ohne Zersetzung vollständig entfernt werden. - *LiHP₄-Lösung:* 0.94 g (0.030 g-atom) weißer Phosphor werden mit 10 mL (6.24 mmol) Naphthalin/lithium-Lösung (hergestellt durch Reaktion von 0.3 g dünnem Li-Blech mit einer Lösung von 1.2 g Naphthalin in 15 mL DME) bei -78°C umgesetzt und schnell wie oben aufgearbeitet. Die Lösung von LiHP_4 in DME enthält nur noch etwas Phosphor.

- [9] a) M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 544 (1987) 87; b) M. Baudler, S. Akpapoglu, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meiningke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem. 100* (1988) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 280.
- [10] Massenspektrometer MAT 731 (Beschleunigungsspannung 8 kV, Nachbeschleunigung 7.5 kV) mit FAB-Ionenquelle 11 NF der Fa. Ion Tech Ltd., Teddington (Großbritannien) (10^{-5} Torr Xe, 8 kV, Cu-Target). Die Probenzuführung erfolgte durch Auftragen einer frisch hergestellten Lösung von ($\text{Na}/\text{K}/\text{HP}_4$) in DMF auf ein mit flüssigem N_2 vorgekühltes Target und langsames Erwärmen in der Ionenquelle bei kontinuierlicher Spektrenregistrierung.
- [11] LiHP_4 : ^7Li -NMR (Dimethylformamid, -40°C, gegen 1 M LiCl in H_2O , 116.436 MHz): $\delta = +1.05$. - ($\text{Na}/\text{K}/\text{HP}_4$): ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Dimethylformamid}$, -40°C, 300.133 MHz): $\delta = -4.54$; $J = +128.3$ ($P_M\text{H}$), +3.5 ($P_N\text{H}$), +17.1 Hz ($P_A\text{H}$).
- [12] M. Baudler, B. Makowka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 528 (1985) 7.
- [13] J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 797.
- [14] Siehe hierzu auch: M. Baudler, R. Heumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [15] Vorläufige Untersuchungen zur Derivatisierung führten bislang zu keinen eindeutigen Ergebnissen.

Isolierte, komplexe Zintl-Moleküle in der Gasphase**

Von Andreas Hartmann und Konrad G. Weil*

Intermetallverbindungen als isolierte Moleküle können auf mehrere Arten hergestellt werden. Beispielsweise entstehen sie in hoher Ausbeute durch Aggregation aus der Gasphase; nachgewiesen werden sie durch Elektronenstoßionisation und anschließende Massenselektion. Über Untersuchungen dieser Art berichtet unter anderem Martin^[11]. Kleine, meist zweiatomige Intermetallmoleküle wurden von mehreren Gruppen massenspektrometrisch nachgewiesen, und es wurden ihre Bindungsenergien bestimmt. Eine Übersicht dazu existiert von Gingerich^[2].

Wir interessieren uns dafür, ob auch größere Intermetallaggregate als Gleichgewichtsbestandteile von gemischten Metalldämpfen auftreten können. Dazu untersuchen wir seit einigen Jahren massenspektrometrisch die Zusammensetzung von Dämpfen über Alkalimetall/Antimon- und Alkalimetall/Bismut-Mischungen und haben in diesem Zusammenhang über zwei Klassen von Intermetallverbindungen berichtet:

- a) weitgehend ionische Moleküle wie Cs_2Sb_2 und Cs_2Sb_4 ^[3]
- b) clusterähnliche alkalimetallreiche Partikel wie Na_6Sb_4 ^[4] und Cs_6Sb_4 ^[5]

Die unter a) aufgeführten Moleküle können als Anlagerung von Caesium-Ionen an $(\text{Sb}_2)^{2+}$ -Hanteln bzw. planar-quadratische $(\text{Sb}_4)^{2+}$ -Ionen angesehen werden, während die unter b) genannten Teilchen als um einen tetraedrischen Sb_4 -Keim angeordnete Alkalimetall-Oktaeder interpretiert werden können.

[*] Prof. Dr. K. G. Weil, Dipl.-Ing. A. Hartmann
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 20, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit ist Teil der Dissertation von A. Hartmann, Darmstadt, D 17. Sie wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sachbeihilfe im Rahmen des Schwerpunktes „Physik anorganischer Cluster“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Wir berichten nun über eine weitere Klasse von Intermetallmolekülen, die wir als ternäre und quaternäre isolierte Zintl-Moleküle bezeichnen wollen. Für die Untersuchung des aus einer Knudsen-Zelle austretenden Molekularstrahls wurde ein Sektorfeld-Massenspektrometer MM-30K der Firma VG Micromass verwendet, das wir durch den Einbau einer Ionenzählranlage sowie einer Hall-Sonde modifiziert haben. Durch Mikroprozessorsteuerung mit einem Personal-Computer (Olivetti M24) und selbstentwickelter Software konnte die Benutzerfreundlichkeit des komplexen Spektrometersystems erheblich gesteigert werden.

Insbesondere die Steuerung des Elektromagneten sowie der Ionenzählranlage ermöglichen das rechnergesteuerte Auffinden und Verarbeiten massenspektrometrischer Signale. Um Fragmentierungseffekte bei der Ionisation möglichst zu vermeiden, wurden Elektronen mit einer Energie ≤ 12 eV eingesetzt.

Wir untersuchten Legierungen mit folgenden Elementkomponenten:

Caesium/Indium/Antimon	(2/1/3)
Caesium/Zinn/Antimon	(1/1/3)
Caesium/Zinn/Antimon/Bismut	(1/1/2/1)

Dazu wurden die Mischungen entsprechend den Stoffmengenverhältnissen in Klammern aus den Metallen in einem Handschuhkasten hergestellt und in evakuierten Quarzglasampullen aufgeschmolzen. Die Ampullen wurden unter Argon geöffnet, und ein Teil des Regulus wurde in eine Knudsen-Zelle aus Stahl gebracht, die sogleich in das Massenspektrometer eingesetzt und evakuiert wurde. In den Massenspektren dominieren je nach untersuchter Elementkombination die Signale von Cs^+ , Sb_2^+ , Sb_4^+ , Bi^+ , Bi_2^+ sowie den monomeren und dimeren Ionen von Indium und Zinn. Außerdem fanden sich als Minoritätsspezies Moleküle, die den aus dem ternären System Caesium/Antimon/Bismut bekannten Intermetallverbindungen entsprechen. Als Beispiele für die Identifizierung ternärer Moleküle zeigt Abbildung 1 einen Ausschnitt des Massenspektrums, das vom Dampf über der Mischung Caesium/Indium/Antimon erhalten wurde. Unter dem rechnerisch von Untergrundsignalen befreiten Massenspektrum im Bereich von $740 \leq m/z \leq 758$ sind die aus den natürlichen Isotopenverhältnissen berechneten Spektren für $\text{Cs}_2\text{InSb}_3^+$ und Cs_2Sb_4^+ abgebildet. Man erkennt, daß die Zuordnung eindeutig ist.

Ähnlich konnten die weiteren in Tabelle 1 aufgeführten ternären und quaternären Verbindungen zugeordnet werden. Die große Zahl natürlicher Zinnisotope erschwert die Identifizierung von zinnhaltigen Molekülen, da im betrachteten Massenbereich benachbarte Massensignale nicht vollständig aufgelöst werden können. Der Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Massenspektren führt dennoch zur eindeutigen Zuordnung, wie Abbildung 2 am Beispiel von CsSnSb_3 zeigt. Soweit bestimmt, sind in

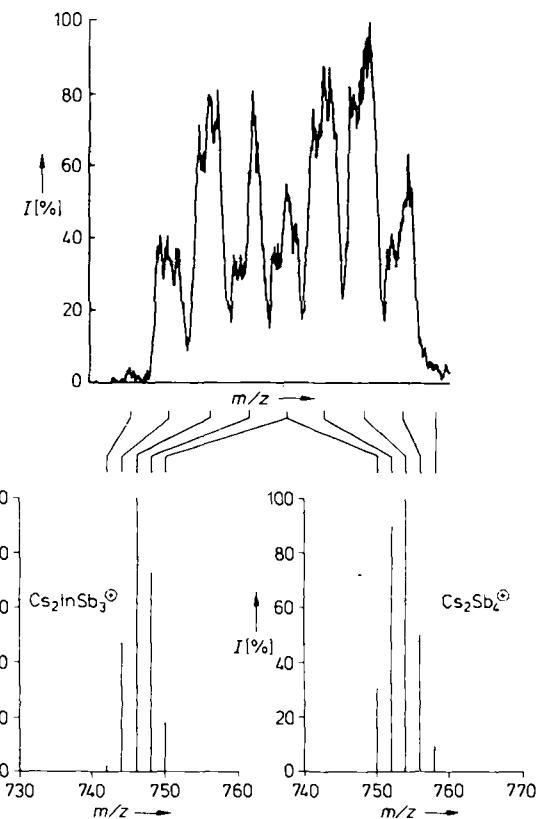


Abb. 1. Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Massenspektrum für den Dampf über einer Caesium/Indium/Antimon-Mischung bei $T = 994$ K im Bereich $740 \leq m/z \leq 758$. I = relative Intensität, bezogen auf das stärkste Signal.

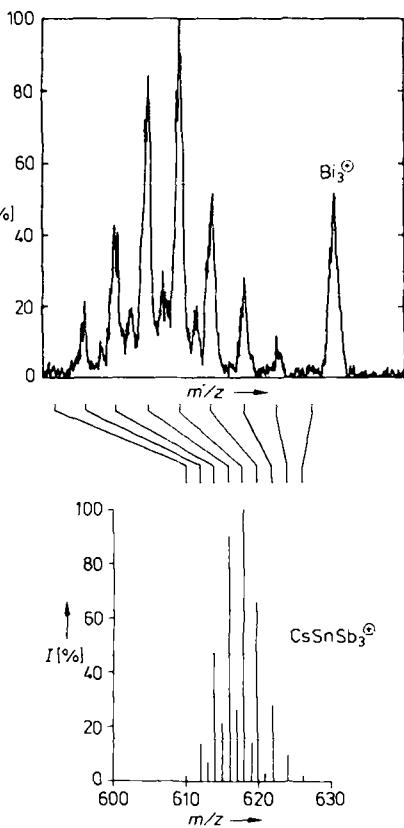


Abb. 2. Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Massenspektrum für den Dampf über einer Caesium/Zinn/Antimon-Mischung bei $T = 779$ K im Bereich $610 \leq m/z \leq 630$. Um die Darstellung übersichtlich zu gestalten, sind nur Signale mit geraden m/z -Werten zugeordnet. Das Signal bei $m/z = 627$ enthält als Untergrundsignal von vorausgegangenen Experimenten noch das Signal von Bi_3^+ .

Tabelle 1. Zusammenfassung aller über die jeweiligen Isotopenmuster charakterisierten ternären und quaternären Intermetallmoleküle.

Molekül	Auftrittsenergie [eV]
Cs_2InSb_3	[a]
CsSnSb_3	5.6 ± 0.2
CsSnBiSb_2	5.3 ± 0.2
CsSnBi_2Sb	5.0 ± 0.3
$\text{Cs}_2\text{Sn}_2\text{Sb}_2$	[a]

[a] Noch nicht bestimmt.

Tabelle 1 die Ionisationsenergien der Intermetallmoleküle angegeben. Zusätzlich zeigen alle in Tabelle 1 genannten Moleküle einen eindeutigen Shutter-Effekt, wodurch ihre Herkunft aus dem Innern der Knudsen-Zelle sichergestellt ist.

Die Verbindungen enthalten zu Sb_4 isoelektronische Aggregate wie $(InSb_3)^{2\ominus}$, $(SnSb_3)^\ominus$, $(SnBiSb_2)^\ominus$, $(SnBi_2Sb)^\ominus$ und $(Sn_2Sb_2)^\ominus$ mit einem bzw. zwei Cs^\oplus -Ionen für den Ladungsausgleich.

Der Einbau von Heteroatomen (In, Sn) in tetraedrische, im Festkörper nicht bekannte Sb_4 -Einheiten wird dadurch ermöglicht, daß, zumindest formal, die Alkalimetallatome eine entsprechende Anzahl von Elektronen auf die Elemente der dritten bzw. vierten Hauptgruppe übertragen, so daß diese der (8-N)-Regel genügen. Damit lassen sich die aufgefundenen Moleküle in das Konzept nach Zintl, Klemm und Busmann^[6] einordnen.

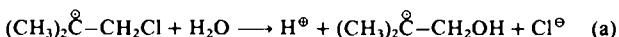
Eingegangen am 11. April 1988 [Z 2699]

- [1] T. P. Martin, *Angew. Chem.* 98 (1986) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 197.
- [2] K. A. Gingerich, *Curr. Top. Mater. Sci.* 6 (1980) 345.
- [3] B. Busse, K. G. Weil, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 86 (1982) 93.
- [4] T. Scheuring, K. G. Weil, *Surf. Sci.* 156 (1985) 457.
- [5] A. Hartmann, K. G. Weil, *Proc. Int. Symp. Small Particles Inorg. Clusters (ISPIC)* 4, Aix-en-Provence, Frankreich 1988.
- [6] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* 85 (1973) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 694.

Kinetik und Stereochemie der $SO_4^{2\ominus}$ -induzierten Hydroxylierung von Cyclohexenen in wäßriger Lösung

Von Günther Koltzenburg*, Eugenie Bastian und Steen Steenken

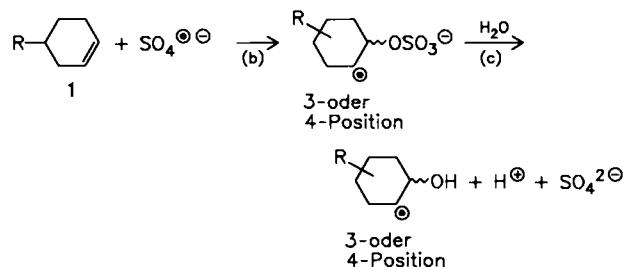
Alkyradikale mit Abgangsgruppen wie Cl , OSO_3R , OPO_3R_2 ($R = \text{Alkyl}$) in β -Position werden in Wasser um einige Größenordnungen schneller hydrolysiert^[1] als Alkyverbindungen mit denselben Abgangsgruppen, z. B. $k_{\text{hydroly}}((CH_3)_2\overset{\bullet}{C}CH_2Cl) = 3.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{hydroly}}((CH_3)_3CCl) = 6.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bei 22 bzw. 15°C^[1,2]. Dabei entstehen β -Hydroxyalkyradikale^[1] [Gl. (a)].



Alkyradikale mit β -ständigen Sulfatgruppen werden als erste Zwischenprodukte der $SO_4^{2\ominus}$ -induzierten Hydroxylierung von Olefinen in wäßriger Lösung angesehen^[3]. Solche Reaktionen haben präparative Anwendungen gefunden^[4-6]. Ihr Mechanismus ist aber noch nicht völlig aufgeklärt, und über ihre Kinetik ist nichts Genaues bekannt. Die Vermutung, daß ein Olefinradikalkation^[1,3] das erste Zwischenprodukt der Hydrolyse der Radikale in Wasser sein könnte (S_N1 -Mechanismus), bleibt so lange unbewiesen, wie ein S_N2 -Mechanismus, der einen polaren Übergangszustand bei Vermeidung eines Zwischenprodukts beinhaltet, nicht ausgeschlossen werden kann. An der Klärung des Hydrolysemechanismus waren wir besonders deshalb interessiert, weil die Existenz chemischer Methoden zur Erzeugung von in Wasser sehr kurzlebigen Olefinradikalkationen Voraussetzung für eine vergleichende Untersuchung zu UV- oder γ -strahleninitiierten Ionisationspro-

zessen von Olefinen und anderen ungesättigten Verbindungen in Wasser ist.

Die Kinetik der zweistufigen Reaktion von $SO_4^{2\ominus}$ mit einigen Cyclohexenen [Gl. (b) und (c)] haben wir pulsradioolytisch und durch Laser-Blitzphotolyse untersucht. Die SO_4 -Radikal anionen wurden aus $S_2O_8^{2\ominus}$ entweder pulsra-



diolytisch mit einer Pulsdauer von $0.2 \mu\text{s}$ ($e_{\text{aq}}^\ominus + S_2O_8^{2\ominus} \rightarrow SO_4^{2\ominus} + SO_4^{2\ominus}$) oder photolytisch mit einer Blitzdauer von 20 ns ($S_2O_8^{2\ominus} \xrightarrow{\text{hv}} 2SO_4^{2\ominus}$) erzeugt. Die in Reaktion (c) gebildeten Protonen wurden durch zeitaufgelöste Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen. Ausgehend von kleinen Cyclohexenkonzentrationen steigt mit zunehmender Konzentration die Geschwindigkeit der Säurebildung zunächst linear an, um dann in einen Plateauwert überzugehen. Aus dem linearen Teil (Reaktion (b) geschwindigkeitsbestimmend) erhält man k_b und aus dem Plateau (Reaktion (c) geschwindigkeitsbestimmend) k_c ^[7] (Tabelle 1). Bei α -Terpineol **1d** und 2-Methyl- α -terpineol **1e** fanden wir keinen Plateauwert, weil die Hydrolyse für die uns mögliche Zeitauflösung zu schnell ist.

Tabelle 1. Kinetische Daten der Reaktion von SO_4 -Radikal anionen mit einigen Cyclohexenen **1** in O_2 -freien wäßrigen Lösungen bei 20°C.

R	$k_b [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$k_c [\text{s}^{-1}]$
1a H	1.7×10^9 [a]	3.0×10^4
1b CH ₃ OH	4.3×10^9	6.5×10^3
1c (H ₃ C) ₂ COH	4.6×10^9	8.4×10^3
1d (H ₃ C) ₂ COH [b]	4.6×10^9	$> 5 \times 10^6$
1e (H ₃ C) ₂ COH [c]	1.8×10^9 [a]	$> 5 \times 10^6$
	4.3×10^9 [d]	

[a] In H₂O/Acetonitril 1/1. [b] Zusätzliche Methygruppe in 4-Position zu R. [c] Zwei zusätzliche Methygruppen an der CC-Doppelbindung. [d] In H₂O/Acetonitril 2/1.

Die k_b -Werte in Wasser liegen in der Nähe diffusionskontrollierter Werte. In Wasser/Acetonitril sind sie etwas kleiner, was auf einen polaren Übergangszustand der $SO_4^{2\ominus}$ -Addition hindeutet. In den k_c -Werten spiegeln sich Substituenten- und Solvatationseffekte wider. Der Anstieg um drei oder mehr Größenordnungen beim Übergang von Norterpineol **1c** zu α -Terpineol **1d**^[8-10] spricht für einen späten Übergangszustand mit deutlicher Ladungstrennung.

Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsmechanismus bedienten wir uns stereochemischer Kriterien. *cis*- und *trans*-4-tert-Butylcyclohexylsulfat wurden als Bariumsalze (10^{-2} M) in wäßriger Lösung bei pH 5-7 in Gegenwart von Dithiothreit (= *threo*-1,4-Dimercapto-2,3-butandiol, $5 \times 10^{-3} \text{ M}$) als H-Donor (oder bei pH 3 in Gegenwart von 10^{-2} M Ascorbinsäure) bei Raumtemperatur mit OH-Radikalen umgesetzt. Letztere erzeugten wir durch Bestrahlung der N_2O -gesättigten Lösungen mit ^{60}Co - γ -Strahlen. Die

[*] Dr. G. Koltzenburg, E. Bastian, Dr. S. Steenken
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34-36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1