

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  $(InSb_3)^{2-}$ ,  $(SnSb_3)^{2-}$ ,  $(SnBiSb_2)^{2-}$ ,  $(SnBi_2Sb)^{2-}$  und  $(Sn_2Sb_2)^{2-}$  mit einem bzw. zwei  $Cs^{+}$ -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<sup>[6]</sup> einordnen.

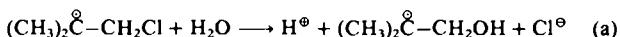
Eingegangen am 11. April 1988 [Z 2699]

- [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 $SO_4^{2-}$ -induzierten Hydroxylierung von Cyclohexenen in wässriger Lösung

Von Günther Koltzenburg\*, Eugenie Bastian und Steen Steenken

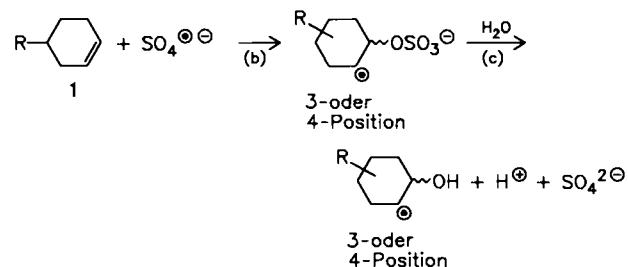
Alkylradikale mit Abgangsgruppen wie  $Cl$ ,  $OSO_3R$ ,  $OPO_3R_2$  ( $R$  = Alkyl) in  $\beta$ -Position werden in Wasser um einige Größenordnungen schneller hydrolysiert<sup>[1]</sup> als Alkylverbindungen mit denselben Abgangsgruppen, z. B.  $k_{\text{hydroly}}((CH_3)_2\overset{\bullet}{C}CH_2Cl)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



Alkylradikale mit  $\beta$ -ständigen Sulfatgruppen werden als erste Zwischenprodukte der  $SO_4^{2-}$ -induzierten Hydroxylierung von Olefinen in wässriger Lösung angesehen<sup>[3]</sup>. Solche Reaktionen haben präparative Anwendungen gefunden<sup>[4-6]</sup>. Ihr Mechanismus ist aber noch nicht völlig aufgeklärt, und über ihre Kinetik ist nichts Genaues bekannt. Die Vermutung, daß ein Olefinradikalkation<sup>[1,3]</sup> 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  $\gamma$ -strahleninitiierten Ionisationspro-

zessen von Olefinen und anderen ungesättigten Verbindungen in Wasser ist.

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



diolytisch mit einer Pulsdauer von  $0.2 \mu\text{s}$  ( $e_{\text{aq}}^{\bullet} + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet}$ ) oder photolytisch mit einer Blitzdauer von  $20 \text{ ns}$  ( $S_2O_8^{2-} \xrightarrow{\text{h}\nu} 2SO_4^{\bullet}$ ) 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)  $k_c$ <sup>[7]</sup> (Tabelle 1). Bei  $\alpha$ -Terpineol **1d** und 2-Methyl- $\alpha$ -terpineol **1e** fanden wir keinen Plateauwert, weil die Hydrolyse für die uns mögliche Zeitauflösung zu schnell ist.

Tabelle 1. Kinetische Daten der Reaktion von  $SO_4^{2-}$ -Radikal anionen mit einigen Cyclohexenen **1** in  $O_2$ -freien wässrigen Lösungen bei 20°C.

R	$k_b [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$k_c [\text{s}^{-1}]$
<b>1a</b> H	$1.7 \times 10^9$ [a]	$3.0 \times 10^4$
<b>1b</b> $CH_3OH$	$4.3 \times 10^9$	$6.5 \times 10^3$
<b>1c</b> $(H_3C)_2COH$	$4.6 \times 10^9$	$8.4 \times 10^3$
<b>1d</b> $(H_3C)_2COH$ [b]	$4.6 \times 10^9$	$> 5 \times 10^6$
<b>1e</b> $(H_3C)_2COH$ [c]	$1.8 \times 10^9$ [a]	$> 5 \times 10^6$
	$4.3 \times 10^9$ [d]	

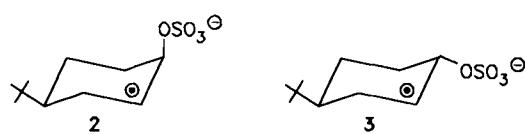
[a] In  $H_2O$ /Acetonitril 1/1. [b] Zusätzliche Methylgruppe in 4-Position zu R. [c] Zwei zusätzliche Methylgruppen an der CC-Doppelbindung. [d] In  $H_2O$ /Acetonitril 2/1.

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  $SO_4^{2-}$ -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  $\alpha$ -Terpineol **1d**<sup>[8-10]</sup> spricht für einen späten Übergangszustand mit deutlicher Ladungstrennung.

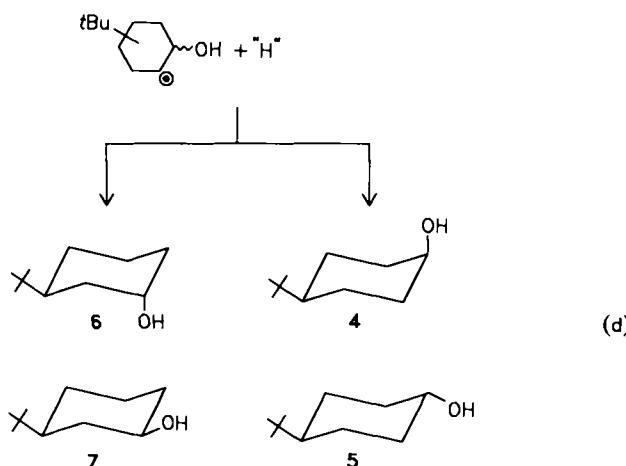
Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsmechanismus bedienten wir uns stereochemischer Kriterien. *cis*- und *trans*-4-tert-Butylcyclohexylsulfat wurden als Bariumsalze ( $10^{-2} \text{ M}$ ) in wässriger Lösung bei pH 5-7 in Gegenwart von Dithiothreit (= *threo*-1,4-Dimercapto-2,3-butandiol,  $5 \times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

Bestrahlungsdosen bewirkten Umsätze von 3–10% des Substrats. Dabei entstanden neben anderen H-Abstraktionsradikalen auch die Radikal anionen 2 bzw. 3, für die wir die gezeigten Konformationen annehmen. Durch Hy-



drolyse gehen sie in  $\beta$ -Hydroxycyclohexylradikale über [Gl. (c), R = *tert*-Butyl] und werden danach durch den H-Donor (unter unseren Bedingungen zu >95%) in die *tert*-Butylcyclohexanole 4–7 übergeführt [Gl. (d)]<sup>[11]</sup>.



Eine denkbare Isomerisierung der  $\beta$ -Hydroxycyclohexylradikale vor der Reduktion z. B. durch eine H $^{\bullet}$ -katalysierte 1,2-OH-Wanderung<sup>[12]</sup> fand unter unseren Bedingungen nicht statt. Sie erfordert pH-Werte < 1. Die Alkohole 4–7 wurden nach Extraktion mit Ether gaschromatographisch analysiert (Tabelle 2).

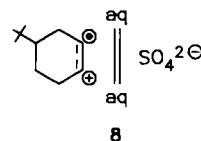
Tabelle 2. Produktzusammensetzung nach der Hydrolyse der Radikale 2 bzw. 3 und der anschließenden Reduktion durch den H-Donor.

Radikal	4	5	6	7
2	38 ± 2	4 ± 1	52 ± 2	6 ± 1
3	54 ± 2	6 ± 1	35 ± 2	5 ± 1

Man erkennt aus den Zahlen der Tabelle 2, daß zu etwa 90% die Alkohole mit axialer OH-Gruppe (4 + 6) entstanden sind. Unter den Hydrolyseprodukten aus dem *cis*-konfigurierten Radikal 2 überwiegen die *trans*-konfigurierten Alkohole 5 und 6 (56 ± 2% Inversion), und aus dem *trans*-konfigurierten Radikal 3 erhielten wir überwiegend die *cis*-konfigurierten Alkohole 4 und 7 (59 ± 2% Inversion). Die Ergebnisse lassen sich ganz anschaulich mit der Annahme eines weitgehend solvensgetrennten 4-*tert*-Butylcyclohexen-Radikalkation/Sulfat-Ion-Paars 8 als Zwischenprodukt und somit mit einem S<sub>N</sub>1-Mechanismus deuten.

Zum Zeitpunkt des Wassereintritts in das Radikalkation ist die Sulfatgruppe noch nicht vollständig von ihm getrennt und behindert daher den Wassereintritt auf ihrer Molekülseite noch etwas. Ansonsten entsteht aus 2 und

aus 3 ein Radikalkation derselben Konformation. Kinetisch gesehen konkurriert der Wassereintritt mit der Ionrekombination und mit der weiteren Ionentrennung durch das Wasser, mit Prozessen also, für die man bei anderen Kation/Anion-Paaren eine Picosekunden-Zeitskala ermittelt hat<sup>[13, 14]</sup>. Auch für das Radikalkation von 8 dürfte des-



halb eine Lebensdauer in diesem Zeitbereich (10–100 ps) gelten. Die hohe Stereoselektivität der Wasseraddition ist bemerkenswert, wenn man sie mit der Stereoselektivität bei der direkten radikalischen Hydroxylierung eines Cyclohexens mit OH-Radikalen (die wir hier zum ersten Mal untersucht haben) vergleicht. Als Cyclohexen wurde das wasserlösliche Norterpineol 1c verwendet<sup>[15]</sup>. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 3. Produktzusammensetzung [%] nach der radikalischen Hydroxylierung von 1c in Wasser direkt mit  $^{\bullet}\text{OH}$  sowie indirekt mit  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  und der anschließenden Reduktion durch Ascorbinsäure; R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COH.

	A	B	C	D
$^{\bullet}\text{OH}$	29 ± 1	21 ± 1	29 ± 1	21 ± 1
$\text{SO}_4^{\bullet-}$	46 ± 2	4 ± 1	46 ± 2	4 ± 1

In beiden Fällen erfolgt die Hydroxylierung an beiden C-Atomen der Doppelbindung (C + D : A + B) sowie von oben (A + D) oder von unten (B + C) im gleichen Ausmaß. Jedoch erkennt man die hohe Stereoselektivität bei der indirekten radikalischen Hydroxylierung mit  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  und die geringe bei der direkten radikalischen Hydroxylierung mit  $^{\bullet}\text{OH}$  (A : B, C : D).

Ein eingegangen am 9. März 1988 [Z 2653]

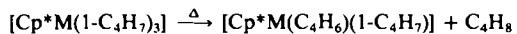
- [1] G. Koltzenburg, G. Behrens, D. Schulte-Frohlinde, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7311; *ibid.* **105** (1983) 5168.
- [2] P. M. Laughton, R. E. Robertson, *Can. J. Chem.* **34** (1956) 1714.
- [3] M. J. Davies, B. C. Gilbert, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 1809.
- [4] C. Clerici, F. Minisci, K. Ogawa, J.-M. Surzur, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1149.
- [5] C. Arnoldi, A. Citterio, F. Minisci, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 531.
- [6] F. Minisci, A. Citterio, C. Giordano, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 27.
- [7] Die  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Addition an die CC-Doppelbindung überwiegt in allen Fällen die H-Abstraktion vom Substrat. Letztere ließ sich bei hohen Konzentrationen der Substrate 1a–c an einem relativ kleinen, zeitlich nicht aufgelösten Leitfähigkeitsprung gleich nach dem Laser-Blitz erkennen.
- [8] Methylgruppeneffekte von drei oder mehr Größenordnungen bei der hydrolytischen Abspaltung  $\beta$ -ständiger Abgangsgruppen sind z. B. mit Cl als Abgangsgruppe an Alkylradikalen [1] sowie mit  $\text{OCOCH}_3$ , [9] oder  $\text{OPO}_3^{\bullet-} \text{R}_2$  [10] als Abgangsgruppen an  $\alpha$ -Alkoxyalkylradikalen beobachtet worden.
- [9] G. Behrens, G. Koltzenburg, A. Ritter, D. Schulte-Frohlinde, *Int. J. Radiat. Biol. Relat. Stud. Phys. Chem. Med.* **33** (1978) 163.
- [10] G. Behrens, G. Koltzenburg, D. Schulte-Frohlinde, *Z. Naturforsch. C* **37** (1982) 1205.
- [11] Für 2 und 3 wurden pulsradiolytisch  $k_{\text{hydrox}}$ -Werte von  $2.8 \times 10^4$  bzw.  $3.2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  bei 18°C bestimmt. 2 und 3 sind damit zu kurzlebig, um mit dem H-Donor zu reagieren.
- [12] B. C. Gilbert, R. O. C. Norman, P. S. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 1401.

- [13] J. D. Simon, K. S. Peters, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 277.  
 [14] J. M. Masnovi, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7880.  
 [15] Zur direkten Hydroxylierung wurden  $\text{N}_2\text{O}$ -gesättigte, je  $10^{-2}$  M **1c** und Ascorbinsäure enthaltende wässrige Lösungen  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -bestrahlten; die verwendeten Dosen bewirkten bis zu 5% Umsatz an **1c**. Zur indirekten Hydroxylierung wurden obige Lösungen mit Argon gesättigt und mit ca. 20 Mol-%  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  versetzt. Dabei entstehen (neben  $\text{H}^\bullet$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ )  $\text{SO}_4^{2-}$  und Ascorbatradikale. Letztere bewirken keine Hydroxylierung von **1c**. Die mit NaOH neutralisierten Reaktionslösungen wurden direkt gas-chromatographisch analysiert.

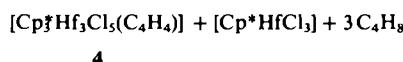
## Abspaltung von drei Protonen aus einem 1-Methylallylhafniumkomplex durch Thermolyse unter Bildung eines $\text{Hf}_3(\text{C}_4\text{H}_4)$ -Clusters\*\*

Von Bart Hessen, Anthony L. Spek und Jan H. Teuben\*

Die Thermolyse von Übergangsmetallkomplexen mit 1- oder 2-Methylallylliganden führt häufig zu Butadien-<sup>[1]</sup> bzw. Trimethylenmethan-Derivaten<sup>[2]</sup>. Diese Methode haben wir bereits erfolgreich zur Synthese der Butadienkomplexe **2** aus den 1-Methylallylkomplexen **1** verwendet<sup>[3]</sup>. Bei der Thermolyse des Komplexes **3**<sup>[4]</sup> beobachteten wir nun eine einzigartige mehrfache Protonenabstraktion aus dem 1-Methylallylliganden.



$\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$   
 $\text{1-C}_4\text{H}_7 = \text{1-Methylallyl}$ ;  $\text{C}_4\text{H}_6 = \text{Butadien}$



Durch Thermolyse von **3** bei 90°C in Toluol erhielten wir eine kristalline, nur wenig lösliche, orangefarbene Verbindung, die nach den NMR-Spektren zwei Sorten nicht äquivalenter  $\text{Cp}^*$ -Gruppen im Verhältnis 1:2 sowie vier nicht äquivalente CH-Gruppen enthält<sup>[5]</sup>. Laut Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> handelt es sich um den dreikernigen Komplex **4** (Abb. 1).

Sowohl  $\text{C}_4\text{H}_8$  (Mischung von 1-Buten und *trans*-2-Buten im Verhältnis 2:3, GC) als auch  $[\text{Cp}^*\text{HfCl}_3]$  (NMR) konnten im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. **4** enthält eine *cis*-1,3-Butadien-1,4-diyl-Einheit, die symmetrisch ( $\eta^4$ ) an  $\text{Hf}2$  und  $\text{Hf}3$  und zugleich unsymmetrisch ( $\eta^2$ ) an  $\text{Hf}1$  gebunden ist. Komplexe mit dem unsubstituierten 1,3-Butadien-1,4-diyl-Liganden sind sehr selten; bei den frühen Übergangsmetallen kennt man nur die thermisch labile Verbindung **5**<sup>[7]</sup>. In **4** wird der Ligand durch vollständigen



[\*] Dr. J. H. Teuben, Drs. B. Hessen

Department of Inorganic Chemistry, University of Groningen  
 Nijenborgh 16, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)

Dr. A. L. Spek

Department of Structural Chemistry, University of Utrecht  
 Padualaan 8, NL-3508 TB Utrecht (Niederlande)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) und von der Netherlands Organisation for Scientific Research (NWO) gefördert.

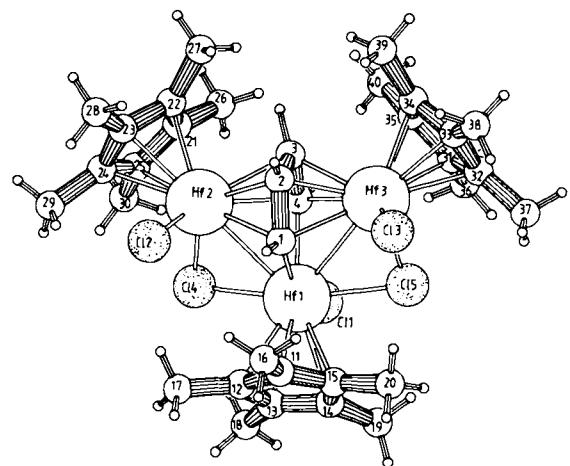
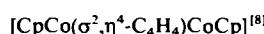
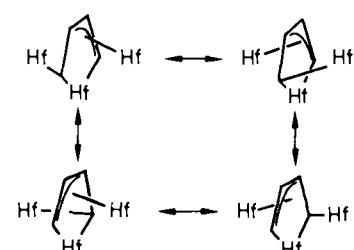


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Hf}1\text{-Cl}1$  2.227(9),  $\text{Hf}1\text{-C}4$  2.36(1),  $\text{Hf}2\text{-C}1$  2.48(1),  $\text{Hf}2\text{-C}2$  2.37(1),  $\text{Hf}2\text{-C}3$  2.40(1),  $\text{Hf}2\text{-C}4$  2.47(1),  $\text{Hf}3\text{-C}1$  2.48(1),  $\text{Hf}3\text{-C}2$  2.38(1),  $\text{Hf}3\text{-C}3$  2.38(1),  $\text{Hf}3\text{-C}4$  2.50(1),  $\text{C}1\text{-C}2$  1.46(2),  $\text{C}3\text{-C}3$  1.45(1) Å,  $\text{C}3\text{-C}4$  1.44(1),  $\text{Hf}1\text{-C}11$  2.521(3);  $\text{Hf}1\text{-Hf}2\text{-Hf}3$  81.53(3),  $\text{C}1\text{-Hf}1\text{-C}4$  64.6(3),  $\text{Hf}1\text{-C}1\text{-C}2$  129.2(7),  $\text{C}1\text{-C}2\text{-C}3$  110.9(8),  $\text{C}2\text{-C}3\text{-C}4$  109.5(9),  $\text{C}3\text{-C}4\text{-Hf}1$  125.7(7).

Einbau in den dreikernigen Clusterkern stabilisiert. Bei den späten Übergangsmetallen sind Komplexe wie **6**<sup>[8]</sup> und **7**<sup>[9]</sup> bekannt.



Die Koordinationssphäre von  $\text{Hf}1$  in **4** kann als stark verzerrtes Oktaeder mit  $\text{Cp}^*$  und  $\text{C}4$  in den axialen Positionen betrachtet werden ( $\text{C}4\text{-Hf}1\text{-Cp}^*$  (Schwerpunkt) 170.5(2) $^\circ$ ). Wie in  $\text{CpZr}$ -Verbindungen mit verzerrt oktaedrischer Symmetrie, zum Beispiel  $[\text{CpZrCl}_3]_x$ <sup>[10]</sup> oder  $[\text{CpZrCl}_3(\text{dme})]$ <sup>[11]</sup>, ist in **4** die axiale Bindung ebenfalls deutlich verlängert ( $\text{Hf}1\text{-C}4$  2.36(1) Å). Die äquatoriale Bindung liegt dagegen im Erwartungsbereich für eine  $\text{Hf-C-S-Bindung}$  (2.227(9) Å)<sup>[12]</sup>. Die  $\pi$ -Elektronen des  $\text{C}_4\text{H}_4$ -Fragments sind vollständig delokalisiert. Im monomeren 2,3,4,5-Tetraphenylhafnacyclopenta-2,4-dien-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\sigma^2\text{-C}_6\text{Ph}_4)]$  liegen jedoch lokalisierte Doppelbindungen vor<sup>[13]</sup>. Die Abstände der chlorverbrückten Hafnium-Atome ( $\text{Hf}1\text{-Hf}2$  3.2261(9),  $\text{Hf}1\text{-Hf}3$  3.2061(9) Å) ähneln denen in der hydridverbrückten Spezies  $[\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{H})_2\text{Cl}_4]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  (Mittelwert 3.233 Å<sup>[14]</sup>); wahrscheinlich existiert in **4** keine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung. Die stark unsymmetrischen Chlorobrücke (z. B.  $\text{Hf}1\text{-Cl}1$  2.610(3),  $\text{Hf}2\text{-Cl}4$  2.432(2) Å) deuten auf eine Donor-Acceptor-Wechselwirkung von  $\text{Cl}14$  und  $\text{Cl}15$  mit dem (formal neutralen)  $\text{Cp}^*\text{Hf}1(\text{C}_4\text{H}_4)\text{Cl}$ -Fragment hin. Die



Schema 1. Zur Struktur der  $\text{Hf}_3(\text{C}_4\text{H}_4)$ -Einheit in **4**.