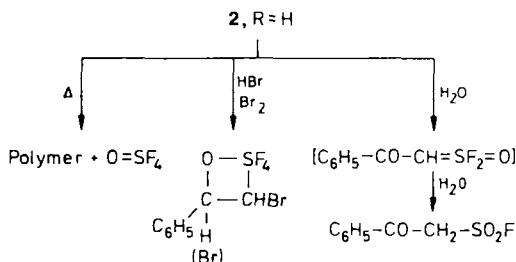


durch Rotation, paarweisen axial-äquatorialen Positionswechsel im Sinne einer Pseudorotation^[4] oder als Kombination beider Mechanismen. Für die Methylenentorsion in unsubstituiertem $\text{H}_2\text{C} = \text{SF}_4$, die jedoch wegen der hohen Barriere von 100 kJ mol⁻¹ NMR-spektroskopisch nicht beobachtbar ist, nimmt man letzteres an^[11]. Die Leichtigkeit der Isomerisierung 1 → 2 kontrastiert mit der Tatsache, daß die Butadien-Cyclobuten-Isomerisierung, die fast ausnahmslos umgekehrt abläuft, aus Symmetriegründen unter conrotatorischer Verdrillung um die beiden Doppelbindungen vorangeht und daher eine hohe Aktivierungsenergie von 130–155 kJ mol⁻¹ erfordert^[5, 6]. Ohne jede Symmetrieveränderung und mit etwa halb so großer Aktivierungsenergie wandeln sich 1,2-Dithione reversibel in Dihydro-1,2-dithione um^[7].



Der Vierring von 2 bleibt bei der Addition von HBr oder Br₂ erhalten, während er von Wasser gespalten wird. Bei der Thermolyse von 2 wird SOF₄ eliminiert.

Experimentelles

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_2\text{—SF}_3$: Acylierung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COCl}$ mit $\text{ClCO—CH}_2\text{—SF}_3$, bei 0 °C unter AlCl_3 -Katalyse und klassischer Aufarbeitung. Destillation bei 63 °C/0.6 mbar, Sublimation im Hochvakuum bei –30 °C; 38% Ausbeute, farbloser Feststoff, $\text{Fp} = 38$ °C. ¹⁹F-NMR (84.25 MHz, CFCl_3): AB_4X_2 -Spektrum, $\delta = 82.2$ (A), 73.8 (B), $^2J(\text{AB}) = 153.0$, $^3J(\text{BX}) = 7.4$ Hz; ¹H-NMR (90 MHz, TMS): $\delta = 5.4$ (CH_2), 7.7–8.6 (C_6H_5).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CHBr—SF}_3$: Bromierung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_2\text{—SF}_3$, bei 30 °C in CCl_4 unter UV-Bestrahlung in Pyrex; 23% Ausbeute, farbloser Feststoff, $\text{Fp} = 52$ °C. ¹⁹F-NMR: AB_4X -Spektrum, $\delta = 77.4$ (A), 65.1 (B), $^2J(\text{AB}) = 148.7$, $^3J(\text{BX}) = 5.5$ Hz. ¹H-NMR: $\delta = 7.0$ (CH), 7.8–8.6 (C_6H_5).

2: 1 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CHR—SF}_3$ in 50 mL Pentan wird mit 5 g NaOH bei Raumtemperatur 2–3 d gerührt. Der Reaktionsverlauf wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei R = H tritt intermediär 1 auf (A_2BCX -Spektrum: $\delta = 63.3$ (A), 58.2 (B), 57.8 (C), $^2J(\text{AB}) = 166.1$, $^2J(\text{AC}) = 168.5$, $^2J(\text{BC}) = 9.9$, $^3J(\text{AX}) = 8.8$, $^3J(\text{BX}) = 39.4$, $^3J(\text{CX}) = -13.3$ Hz). Nach vollendeter Reaktion wird filtriert, auf –78 °C gekühlt und das Pentan durch Pumpen entfernt. – **2, R = H:** Farbloser Feststoff, der sich bei 0 °C langsam zersetzt; wird aus Ether umkristallisiert. IR(CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1636 (C = C), 877, 810, 788 (S-F); ¹⁹F-NMR: A_2BCX -Spektrum, $\delta = 66.9$ (A), 70.2 (B), 57.5 (C), $^2J(\text{AB}) = 137.4$, $^2J(\text{AC}) = 112.1$, $^2J(\text{BC}) = 135.4$, $^3J(\text{AX}) = 1.7$, $^3J(\text{CX}) = 4.7$ Hz; ¹H-NMR: $\delta = 7.1$ (CH), 8.0 (C_6H_5). – **2, R = Br:** Farbloser Feststoff. ¹⁹F-NMR: A_2BC -Spektrum, $\delta = 61.8$ (A), 66.5 (B), 39.5 (C), $^2J(\text{AB}) = 147.5$, $^2J(\text{AC}) = 119.2$, $^2J(\text{BC}) = 133.1$ Hz; MS (80 eV, EI): m/z 304, 306 (M^+ , 21%), 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$, 27), 89 (SF_3^+ , 100) und kleinere Fragmente.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_2\text{—SO}_2\text{F}$: **2, R = H**, wird durch Erhitzen in wäßrigem Aceton bei 56 °C hydrolysiert. Intermediär wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum beobachtet, welche $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH = SF}_2 = \text{O}$ zugeschrieben werden kann ($\delta = 59.7$ (S-F), $^3J(\text{HF}) = 2.7$ Hz). Abpumpen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus CCl_4 ergibt $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_2\text{—SO}_2\text{F}$ quantitativ. Farbloser Feststoff, $\text{Fp} = 83$ –86 °C. IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 689 (C = O), 1413, 1201 (S = O) 801 (S-F); MS (80 eV, EI): m/z 202 (M^+ , 31%), 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$, 100) und kleinere Fragmente; ¹⁹F-NMR: $\delta = 64.0$ (S-F), $^3J(\text{HF}) = 2.4$ Hz; ¹H-NMR: $\delta = 5.5$ (CH_2), 7.9–8.6 (C_6H_5).

Eingegangen am 5. Juni 1990 [Z 3997]

CAS-Registry-Nummern:

2 (R = H): 129421-50-7; **2 (R = Br):** 129421-51-8; $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_2\text{—SF}_3$, 2353-88-0; $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COCH}_2\text{—SF}_3$, 129421-48-3; $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COCHBr—SF}_3$, 129421-49-4.

[1] Übersicht: K. Seppelt, *Angew. Chem.* 103 (1991), im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991), im Druck.

[2] T. Krügerke, J. Buschmann, G. Kleemann, P. Luger, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 799.

[3] **2** R = H: $P2_1/c$, $a = 725.57(8)$, $b = 563.56(9)$, $c = 2114.03(11)$ pm, $\beta = 93.63(5)$ °, $Z = 4$. 1816 gemessene, 796 unabhängige, 424 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, SHELX, volle Matrix. $R_w = 0.079$. Der relativ schlechte R-Wert ist auf eine notorische Zwillingsbildung zurückzuführen. Nur vom größeren Individuum wurden die Reflexintensitäten vermessen. Die Analyse mit einem Programm für Zwillinge scheiterte. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54808, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 933.

[5] R. Criegee, D. Seebach, R. L. Winter, B. Börretzen, H.-A. Brune, *Chem. Ber.* 98 (1965) 2339.

[6] H. M. Frey, *Adv. Phys. Org. Chem.* 4 (1966) 183.

[7] W. Küsters, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2383; *ibid.* 96 (1974) 3502.

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]$, ein photochemisch erzeugter Vielkern-Cluster, der reversibel Quecksilber in sein Metallgerüst einlagert **

Von Eleni Charalambous, Lutz H. Gade, Brian F. G. Johnson, Thomas Kotch, Alistair J. Lees, Jack Lewis* und Mary McPartlin*

Die meisten Untersuchungen über die photochemischen Eigenschaften von Übergangsmetall-Clusterverbindungen wurden bislang im Zusammenhang mit der Ligandenaktivierung oder -substitution in dreikernigen Clustern^[11] durchgeführt. Untersuchungen über lichtinduzierte Umlagerungen des Clusterkerns sind vergleichsweise selten^[21]. In Heterometallclustern sind Übergangs- oder Hauptgruppenmetallatome eingelagert, deren elektronische Eigenschaften von denen der Hauptkomponente des Clusterkerns signifikant verschieden sind; daher enthalten sie polare Metall-Metall-Bindungen und somit „Sollbruchstellen“, an denen eine Bindungsspaltung – chemisch oder durch Bestrahlung – bevorzugt stattfinden kann. Besonders letzteres würde die Darstellung von konventionell nicht zugänglichen Metallgerüststrukturen ermöglichen.

Ein ideales Modellsystem für die Untersuchung dieser für große Heterometallcluster erwarteten Eigenschaften ist das Dianion $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{2-}$ 1, das wir kürzlich gemeinsam mit anderen vielkernigen Os-Hg-Clustern beschrieben haben^[3]. 1 enthält einen dreieckigen Hg_3 -Subcluster, der von zwei dreifach-überdacht oktaedrischen $\text{Os}_9\text{C}(\text{CO})_{21}$ -Fragmenten sandwichartig eingeschlossen ist. Die verschiedenen Metallbereiche sind daher deutlich voneinander abgegrenzt. Wir fanden nun, daß 1 bei Bestrahlung einer tiefvioletten Lösung von $[\text{PPN}]_2\cdot 1$ [$\text{PPN} = (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NPPPh}_3$]²] glatt zu einem burgunderroten Produkt 2 reagiert, das deutlich weniger intensiv farbig ist als 1. Gleichzeitig entstand bei dieser Reaktion Quecksilber. Die lichtinduzierte Hg-Abspaltung wurde durch das Negativionen-FAB-Massenspektrum (FAB = Fast Atom Bombardement) des Produkts 2 bestätigt.

[*] Prof. Lord J. Lewis, L. H. Gade, Dr. B. F. G. Johnson
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Prof. M. McPartlin, E. Charalambous
School of Chemistry, The Polytechnic of North London
Holloway Road, GB-London N7 8DB (Großbritannien)
T. Kotch, Prof. A. J. Lees
Department of Chemistry, State University of New York
Binghamton, NY 13901 (USA)

[**] Wir bedanken uns für ein SERC-Stipendium (E. C.) und ein Kurt-Hahn-Stipendium des Foreign and Commonwealth Office (L. H. G.). A. J. L. dankt dem Petroleum Research Fund für die Förderung dieser Arbeiten.

tigt, das zwar das gleiche Grundmuster wie das Spektrum von **1** zeigte, jedoch um $\Delta(m/z) 200$ zu niedrigerer Masse verschoben war^[14]. Die Ähnlichkeit der Muster der IR-Absorptionsbanden von **1** und **2** im Bereich der CO-Streckschwingungen und der Resonanzsignale in den ^{13}C -NMR-Spektren beider Verbindungen^[15] ließ auf ähnliche Gesamt-Symmetrien schließen. Das Reaktionsprodukt **2** wurde daher als $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{2\ominus}$ formuliert; ein Hg_2 -Fragment als Clusterkern, der die bereits im Edukt vorhandenen zwei $\text{Os}_9\text{C}(\text{CO})_{21}$ -Einheiten miteinander verbindet^[16].

Um diesen Strukturvorschlag zu erhärten und genauere Informationen über die Umgebung der beiden verbliebenen Hg-Atome zu erhalten, wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des PPN-Salzes von **2** durchgeführt^[17]. Sie zeigte, daß die „offenen“ Os_3 -Dreiecke der $\text{Os}_9\text{C}(\text{CO})_{21}$ -Einheiten gestaffelt angeordnet sind, wobei jedes der beiden Hg-Atome eine Kante des einen Dreiecks mit einer Ecke des anderen verbindet und die beiden Hälften des Moleküls über ein kristallographisches Symmetriezentrum im Mittelpunkt des Hg-Hg-Vektors in Beziehung stehen (Abb. 1). Der

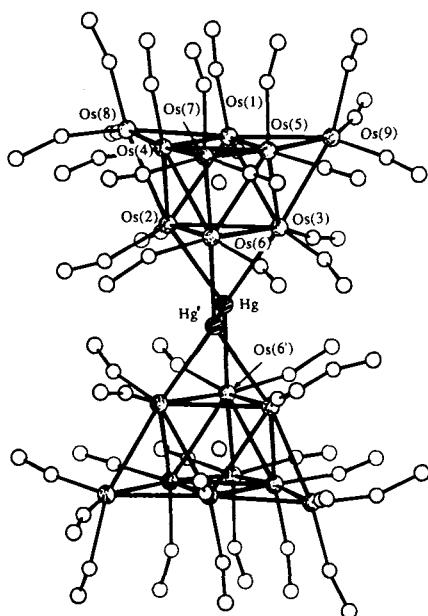


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [\AA] (maximale Standardabweichung: 0.005 \AA): Os(1)-Os(2) 2.872, Os(1)-Os(3) 2.870, Os(1)-Os(4) 2.862, Os(1)-Os(5) 2.855, Os(1)-Os(8) 2.755, Os(1)-Os(9) 2.772, Os(2)-Os(3) 3.009, Os(2)-Os(4) 2.875, Os(2)-Os(6) 3.038, Os(2)-Os(8) 2.816, Os(3)-Os(5) 2.877, Os(3)-Os(6) 3.001, Os(3)-Os(9) 2.792, Os(4)-Os(5) 2.841, Os(4)-Os(6) 2.842, Os(4)-Os(7) 2.778, Os(4)-Os(8) 2.743, Os(5)-Os(6) 2.836, Os(5)-Os(7) 2.761, Os(5)-Os(9) 2.755, Os(6)-Os(7) 2.798, Os(2)-Hg 2.822, Os(3)-Hg 2.907, Os(6')-Hg 2.636, Hg-Hg' = 2.744(5).

Hg-Hg-Abstand von 2.744(5) \AA ist beträchtlich kürzer als der mittlere Hg-Hg-Abstand in der dreieckigen Hg-Einheit von **1** (2.918(5) \AA), aber vergleichbar mit demjenigen in der kürzlich beschriebenen $(\text{Hg}_3)^{4/3}$ -Cluster-Einheit in $[\text{Hg}_3(\text{dppm})_3(\text{SO}_4)_2]$ ($d(\text{Hg-Hg}) = 2.764 - 2.802 \text{ \AA}$, dppm = Diphenylphosphinomethan)^[18] oder in dem Mineral Terlinguaite $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ (2.703 \AA)^[19]. Das Hg_2 -Fragment ist – im Vergleich zu anderen Heterometallverbindungen mit Hg₂-Einheiten – auf ungewöhnlich kompakte Art in das Metallgerüst eingebettet^[10].

Vier scharfe Resonanzsignale der CO-Gruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 295 K entsprechen einer höheren Symmetrie des Moleküls in Lösung (C_{3v} , bezüglich einer Molekülachse durch die Zentren der beiden Os-Einheiten) als im

Festzustand. Wir schreiben dies einer auf der NMR-Zeitskala schnellen Rotation der beiden Os₉-Subcluster gegeneinander zu. Dies ist nicht unerwartet, da vielkernige Os-Hg-Cluster für gewöhnlich fluktuiertes Verhalten zeigen^[11].

Setzt man **2** unter Lichtausschluß mit Quecksilber um, findet eine thermische Reinsertion eines Hg-Atoms in den Cluster statt, wobei **1** fast quantitativ zurückgebildet wird. Die photochemische Reaktion von **1** zu **2** ist also thermisch vollständig reversibel.

Bestrahlt man eine Lösung von **1** in CH_2Cl_2 mit einem Ar-Ionen-Laser ($\lambda = 458 \text{ nm}$) in bestimmten Zeitintervallen, so läßt das Auftreten scharfer isosbestischer Punkte in den UV/VIS-Spektren darauf schließen, daß die photochemische Hg-Abspaltung ohne Beeinflussung durch sekundäre photochemische Prozesse erfolgt (Abb. 2). Die Intensität der Ab-

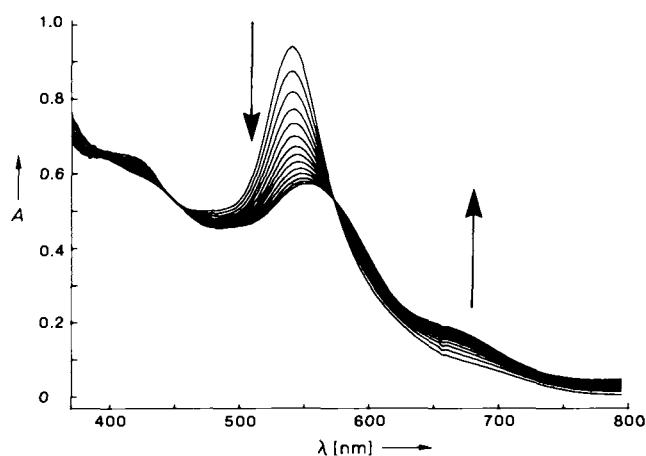


Abb. 2. UV-Spektren bei der Photolyse (Ar-Ionen-Laser, $\lambda = 458 \text{ nm}$) einer $2.15 \times 10^{-5} \text{ M}$ Lösung von $[\text{PPN}]_2 \cdot \text{1}$ in sauerstofffreiem CH_2Cl_2 bei 20°C . Die Spektren wurden in Bestrahlungsintervallen von 30 s aufgenommen. $A = \text{Extinktion}$. Die Pfeile geben die Richtung der Spektrenveränderung mit der Zeit an.

sorptionsbande des Edukts bei 540 nm ($\epsilon = 4.38 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nimmt während der Reaktion signifikant ab, wobei sich das Maximum gleichzeitig um ca. 10 nm langwelle-

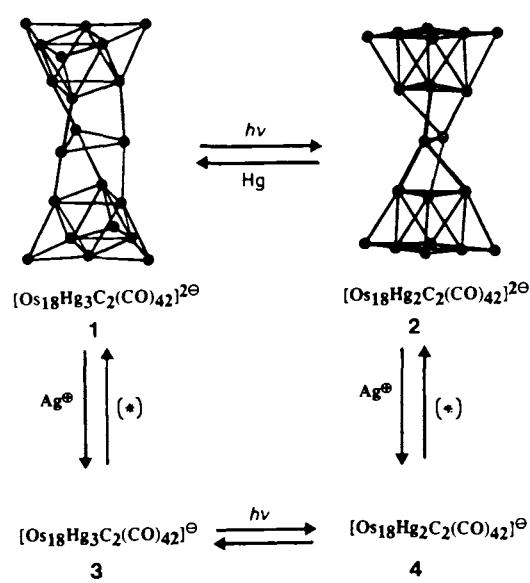


Abb. 3. Der Redox-/photochemische Cyclus von **1**–**4**. (*): Stehenlassen an feuchter Luft.

lig verschiebt. Der erste Schritt dieser Reaktion ist vermutlich ein Metall-Metall-Charge-Transfer(MMCT)-Übergang, dem die Abspaltung eines Hg-Atoms und die Umlagerung des Clusterkerns folgen. Die niedrige Quantenausbeute (0.004–0.005) für diesen Prozeß bei Bestrahlung im Bereich von 458–514 nm^[12] röhrt wahrscheinlich daher, daß diesem Cluster auch ohne Reaktion viele Wege für eine Desaktivierung offenstehen; sie könnte aber auch ein Zeichen für die Effizienz der thermischen Rückreaktion sein, bei der sich das Edukt während der Dauer der Bestrahlung zurückbildet.

Die Dianionen **1** und **2** lassen sich durch Silbersalze oxidiere, wobei man die Radikal-Monoanionen $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_3\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{\ominus}$ **3** bzw. $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{\ominus}$ **4** erhält, die extrem luftempfindlich sind und an feuchter Luft sofort wieder zu den Dianionen reduziert werden^[5a]. Die beiden Monoanionen sind untereinander über einen Satz ähnlicher photochemischer Hg-Eliminierungs- und thermischer Hg-Reinsertionsreaktionen verbunden wie **1** und **2**. Die Cluster **1**–**4** sind daher in einem reversiblen Redox-/photochemischen Cyclus miteinander verknüpft (Abb. 3).

Eingegangen am 6. Juni 1990 [Z 4001]

- [1] a) M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Lewis, A. McCamley, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1071; b) J. L. Graff, M. S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta* 63 (1982) 63; c) J. Malito, S. Markiewicz, A. J. Poe, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 4335; d) J. G. Bentsen, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4518; e) J. G. Bentsen, M. S. Wrighton, *ibid.* 109 (1987) 4530; f) M. F. Desrosiers, D. A. Wink, R. Trautmann, A. E. Friedmann, P. C. Ford, *ibid.* 108 (1986) 1917.
- [2] H. Bantel, B. Hansert, A. K. Powell, M. Tasi, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1059.
- [3] L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 110. Das Ru-Analogon wurde ebenfalls dargestellt und wird gegenwärtig untersucht, siehe P. J. Bailey, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *ibid.* 1989, 1513.
- [4] Das Negativionen-FAB-Massenspektrum der Salze dianionischer Cluster zeigt ein charakteristisches Peakmuster: Dianion, Monoanion, (Dianion + Kation) und (in Ausnahmefällen) das Molekülion. Für **1** und **2** wurden die häufigsten Isotopomere für die Clusteranionen gefunden bei: **1** Dianion *m/z* 2615 (simuliert 2615), Monoanion *m/z* 5228 (simuliert 5230), **2** Dianion *m/z* 2514 (simuliert 2514.5), Monoanion *m/z* 5028 (simuliert 5029).
- [5] a) IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: **1**: $\tilde{\nu} = 2072$ (m), 2057 (s), 2005 (s); **2**: $\tilde{\nu} = 2064$ (s), 2057 (vs), 2007 (s); **3**: $\tilde{\nu} = 2085$ (m), 2072 (s), 2022 (s); **4**: $\tilde{\nu} = 2081$ (s), 2073 (vs), 2022 (s). b) ^{13}C -NMR (mit 50% ^{13}C angereicherte Proben, CD_2Cl_2 , 295 K): **1**: $\delta = 185.7$ (6 CO), 184.9 (6 CO), 177.7 (12 CO), $^2J(^{199}\text{Hg}^{13}\text{C}) = 56$ Hz, 175.6 (18 CO, die CO-Gruppen der überdachenden Os(CO)₅-Einheiten sind auf der NMR-Zeitskala bei 295 K äquivalent); **2**: $\delta = 185.8$ (6 CO), 185.7 (6 CO), 179.7 (12 CO), $^2J(^{199}\text{Hg}^{13}\text{C})$ nicht aufgelöst, 176.0 (18 CO), 411 (intersterisches Carbid).
- [6] *Experimentelles*: Eine gerührte Lösung von 50 mg [PPN]₂ · **1** (0.0082 mmol) in CH_2Cl_2 wurde mit einer 250W-Wolframlampe bestrahlt, wobei das Reaktionsgefäß von außen mit Wasser gekühlt wurde. Nach ca. 10 Minuten fiel metallisches Quecksilber aus. Wie aus den IR-Spektren hervorging, war die Reaktion nach 40–50 Minuten beendet. Innerhalb dieser Zeit änderte sich die Farbe der Lösung von Tiefviolett nach einem viel weniger intensiven Burgunderrot. Nach Abfiltrieren des Quecksilbers wurde die Lösung auf 20 mL eingegengt und das Produkt durch langsames Eindiffundieren von Diethylether über die Gasphase auskristallisiert. Schwarze Kristalle, Ausbeute 45.5 mg (92%).
- [7] Kristalldaten für [PPN]₂ · **2**: ($\text{C}_{116}\text{H}_{66}\text{O}_{42}\text{Hg}_2\text{N}_2\text{Os}_{18}\text{P}_4$) triklin, Raumgruppe **P1** (Nr. 2), $a = 18.711(4)$, $b = 16.379(3)$, $c = 11.724(2)$ Å, $\alpha = 111.242(2)$, $\beta = 84.284(1)$, $\gamma = 105.944(2)$, $M = 6102.41$, $V = 3220.08$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.147$ g cm⁻³, $F(000) = 2694$, $R = 0.0938$ für 3537 Reflexe mit $I/\sigma(I) > 3.0$. Absorptionskorrektur [$\mu(\text{MoK}\alpha) = 201.6$ cm⁻¹]. Die erhaltenen Kristalle zeigten eine relativ schwache Beugung, was auf eine merkliche Fehlordnung der [PPN]₂-Gegenionen zurückzuführen ist. Relativ große Temperaturfaktoren für Os(9) und Hg scheinen auf einer leichten Fehlordnung des Clusterdianions, die nicht aufgelöst werden konnte, zu beruhen. Dennoch sind die Strukturcharakteristika des Clusters gesichert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [8] B. Hämerle, E. P. Müller, D. L. Wilkinson, G. Müller, P. Peringer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1527.
- [9] K. Brodersen, G. Göbel, G. Liehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 575 (1989) 145.
- [10] a) C. A. Ghilardini, S. Midollini, S. Moneti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 865; b) A. Albinati, A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7672.
- [11] L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, unveröffentlicht.
- [12] L. H. Gade, B. F. G. Johnson, T. Kotch, A. J. Lees, J. Lewis, unveröffentlicht.

α-Umpolung von Ketonen über Enol-Radikalkationen, eine mechanistische Studie **

Von Michael Schmitt*, Ahmed Abusarag, Olaf Luche und Michael Levis

Zahlreiche MO-Berechnungen^[1] und massenspektrometrische Studien^[2] belegen, daß einfache Enol-Radikalkationen in der Gasphase erheblich stabiler sind als die tautomeren Keto-Ionen, ganz im Gegensatz zur Stabilitätsabfolge der neutralen Spezies^[3] (Abb. 1). Die Umkehrung der Ther-

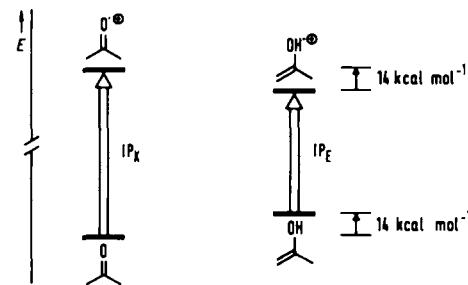


Abb. 1. Relative Energien von Aceton und dem tautomeren Propen-2-ol als Neutralmoleküle und als Radikalkationen in der Gasphase [2].

modynamik des Keto/Enol-Gleichgewichts durch Einelektronenoxidation gilt, wie am Beispiel von stabilen Enolen gezeigt werden konnte^[4], auch in Lösung. So sind die Radikalkationen β,β -dimesitylsubstituierter Enole in Acetonitril bis zu 25 kcal mol⁻¹ stabiler als die der tautomeren Ketone.

Hieraus ergeben sich interessante Perspektiven für neue synthetische Verfahren. Durch gezielte Wahl des Oxidationsmittels kann, ausgehend vom Keton, das im Gleichgewicht in geringer Menge vorliegende Enol selektiv oxidiert und das resultierende Radikalkation durch Nucleophile abgefangen werden. Falls die Enolisierung schnell genug abläuft (Säure- oder Basenkatalyse), könnte auf diese Weise die Carbonylverbindung quantitativ über Enol-Radikalkationen umgesetzt werden.

Für erste Studien zu dieser projektierten Reaktion diente die Umsetzung von 1-(*p*-Methoxyphenyl)propen-2-on **1**, das nur einen Enolgehalt von ca. 10⁻⁴% 1-(*p*-Methoxyphenyl)-propen-2-ol aufweist^[5], mit Tris(*p*-bromphenyl)ammoniumylhexachloroantimonat **2**⁺. Die direkte Einelektronenoxidation von **1** ($E_p = 1.67$ V^[6]) durch **2**⁺ (2: $E_{1/2} = 1.06$ V^[7]) ist so stark endergonisch, daß Reaktionen selbst

[*] Dr. M. Schmitt, A. Abusarag, O. Luche, Dipl.-Chem. M. Levis
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Enol-Radikalkationen in Lösung, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Baden-Württemberg (Fr-NW 31) und dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium an M. S.) gefördert. Wir danken Herrn Prof. C. Rüchardt für die Förderung unserer Arbeiten und Frau D. Morat für engagierte Mitarbeit. – 1. Mitteilung: [4].