

zelne Übergänge zu identifizieren. Die numerische Analyse des Spektrums wurde sowohl mit Linien sämtlicher Subspektren als auch mit denen des leicht identifizierbaren Subspektrums $[D_A D_B]_2$ allein durchgeführt. Die Ergebnisse stimmen in beiden Fällen sehr gut überein. Für die vicinale Kopplungskonstante $J(2H,3H)$ erhält man in Tetramethylsilan (TMS) 8.76 Hz, d. h. den größeren der beiden früher gemessenen Werte^[5]. Dies bedeutet einen größeren Anteil des Konformers mit antiperiplanarer Stellung von 2-H und 3-H, wie sie in **1a** in der *trans*-Konformation vorkommt.

Zusätzlich wurde das NMR-Spektrum von *d,l*-[2,3-D₂]Butan **1b**^[3a] in TMS analysiert. Die vicinale Kopplungskonstante wird hier zu 6.11 Hz gefunden. Auch dies entspricht einem Vorherrschen des *trans*-Konformers in Lösung.

Außerdem haben wir folgende stereospezifisch deuterte Verbindungen synthetisiert: das Pentan **2**, die Hexane **3a**, **3b** und **3c** sowie das Heptan **4**. Wir erhielten für **2**, **3a** und **4** Kopplungskonstanten $J(2H,3H)$ von 9.13, 9.15 bzw. 9.13 Hz. Ähnlich wie bei **1a** ist daraus zu schließen, daß das *trans*-Konformer (Bindung C2—C3) vorherrscht.

Im Gemisch **3b/3c** ist die *erythro*-Beziehung von 3-H und 4-H durch die Synthese festgelegt; 2-H und 3-H befinden sich in *threo*- bzw. *erythro*-Anordnung. Aus den sich überlagernden Spektren ermittelten wir $J(3H,4H) = 9.08$ Hz und $J(2H,3H) = 5.97$ bzw. 9.11 Hz. Der letzte Befund zeigt, daß die vicinale Kopplungskonstante für die *threo*-Form auch hier wieder kleiner ist als für die *erythro*-Form. Aus $J(3H,4H) = 9.08$ Hz kann geschlossen werden, daß das Konformer-Gleichgewicht auch bei Hexan in TMS auf der Seite des *trans*-Konformers liegt (Bindung C3—C4)^[3b].

Eingegangen am 12. Februar 1981 [Z 4]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. A. Bonham, L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 3491.
[2] a) D. M. Grant, R. C. Hirst, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 470; b) M. Karplus, *ibid.* **30** (1959) 11.
[3] a) R. Machinek, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1975; Proben von **1a** und **1b** wurden freundlicherweise von Herrn Machinek zur Verfügung gestellt; - b) vgl. U. Hartge, G. Schruppf, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 189.
[4] C. W. Haigh, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1682.
[5] P. B. Woller, E. W. Garbisch, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 5310; D. W. Aksnes, P. Albrigtsen, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 3754.

Selektive Hydroxylierungen von chiralen und substituierten Paraffinen**

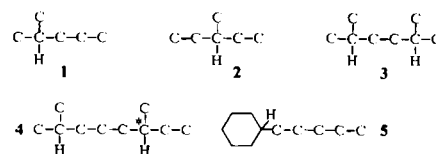
Von Hans-Jörg Schneider* und Walter Müller

Die selektive Oxidation von Alkanen gehört zu den Leistungen der Natur, die bisher im Laboratorium nur in Einzelfällen nachgeahmt werden konnten. Wir fanden, daß sich mit aktivierten Peroxycarbonsäuren in hydrophoben Solventien nicht nur cyclische^[1], sondern auch offenkettige Kohlenwasserstoffe wie **1–5** regioselektiv zu tertiären Alkoholen oxidieren lassen. Bei Tetrahydrocitronellen **4** bleibt die Konfiguration auch beim Angriff am Chiralitätszentrum erhalten (Tabelle 1). - Offenkettige Kohlenwasserstoffe werden von den Peroxycarbonsäuren im allgemeinen etwas langsamer als Alicyclen oxidiert, so daß radikalische Nebenreaktionen unter Umständen verstärkt zum Zuge kommen können.

[*] Prof. Dr. H.-J. Schneider, W. Müller
Fachrichtung Organische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken 11

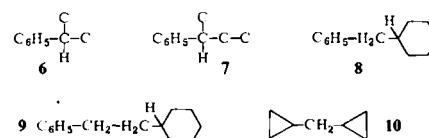
[**] Selektive Kohlenwasserstoff-Funktionalisierungen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 2. Mitteilung: [1b].

Tabelle 1. Hydroxylierung von Alkanen RH und Aryl- oder Cyclopropyl-substituierten Alkanen [a].



RH	Umsatz [%]	<i>tert</i> -ROH [%]	k_r/k_b [b]
1	43	77	13
2	49	84	20
3	57	93 [c]	23
4	33.5	85 [d]	23
5	15.5	77	53

Nach 24–48 h < 4% Umsatz:



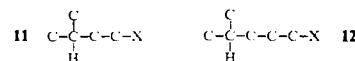
[a] In CHCl_3 (Rückfluß) oder bei $60 \pm 5^\circ\text{C}$ (**1**, **2**), RH: *p*-Nitroperbenzoesäure 1:1 oder 1:2 (**3**), 30–36 h (oder 18 h) (**5**), $[\text{RH}] = 0.7\text{--}1.4$ mol/L. [b] Verhältnis der Hydroxylierungsgeschwindigkeit von *tert*- und *sec*-C—H-Bindungen (Voraussetzung: Angriff an CH_3 < 1%). [c] 91% Mono-, 9% Dihydroxyprodukt. [d] 38% 2-, 62% 6-Hydroxyverbindung ($[\alpha]_D^{20} = -0.909$, Lit. [4]; $[\alpha]_D^{20} = -0.78$ (Reinsubstanz)).

Bemerkenswerterweise werden substituierte Arene (vgl. **6–9**) von *p*-Nitroperbenzoesäure nicht angegriffen (wohl aber von Trifluorperessigsäure^[2]). Ausnahmen sind besonders reaktive Arene wie Mesitylen. Wir führen dies auf die Desaktivierung der Persäure durch eine H-Brücke zum Aren zurück, deren reaktivitätsvermindernde Wirkung bei der Prileschajev-Reaktion bekannt ist^[3].

Sauerstoffsubstituenten wirken ebenfalls als H-Brücken-acceptoren und verzögern die Hydroxylierung. Dies wird deutlich bei der geringen Bildungstendenz von Diolen aus Alkanen, die mehrere (selbst weit voneinander entfernte) *tert*-C—H-Bindungen enthalten (**3**, **4**), sowie bei der relativen Hydroxylierungsgeschwindigkeit eines Acetoxyalkans (Tabelle 2). Primäre Hydroxy- und Methoxyverbindungen bilden nur noch Oxidationsprodukte von C—H-Bindungen in α -Stellung zum Sauerstoff.

Polare Substituenten wie Chlor in **11** und **12**, welche die Persäure nicht desaktivieren können, ergeben normale Hydroxylierungsprodukte. Die starke Verlangsamung der

Tabelle 2. Hydroxylierung heterosubstituierter Alkane [a].



11 , X =	H	Cl	OOCCH_3	OH [b]
k_r/k_{11}	1.00	0.06 ± 0.01	0.06 ± 0.02	< 0.05
12 , X =	H	Cl	OCH_3 [c]	
k_r/k_{11}	1.00	0.77 ± 0.05	< 0.05	

[a] Geschwindigkeitskonstanten relativ zu **11** bzw. **12**, X = H, ermittelt aus Konkurrenzreaktionen durch NMR-spektroskopische Analyse der Produkte. [b] Hauptprodukte: 3-Methylbuttersäure sowie deren Ester (50% + 5%); *tert*-Hydroxylierungsprodukt < 5%. [c] Hauptprodukte: 4-Methylvaleriansäure (43%), 4-Methyl-1-pentanol (14%).

Oxidation durch Halogen in γ -Position (11) und ebenso der abgeschwächte Effekt in δ -Position (12) sind in Einklang mit dem elektrophilen Charakter der Reaktion^[1]. Die beobachtete Stereospezifität schließt jedoch carbokationische Zwischenstufen größerer Lebensdauer aus.

Eingegangen am 9. September 1981 [Z 981]

- [1] a) W. Müller, H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* 91 (1979) 438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 407; b) H.-J. Schneider, N. Becker, K. Philippi, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1562.
 [2] a) R. Liotta, W. S. Hoff, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2887; b) H. Hart, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 337.
 [3] D. Swern: *Organic Peroxides*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York 1971, S. 450 ff.
 [4] Y. R. Naves, *Helv. Chim. Acta* 29 (1946) 1450.

„Bichromocenylen“: Ein Sandwich mit teilweise entkoppelten Elektronen

Von Frank Herwig Köhler*, Karl Heinz Doll, Wolfram Pröbldorf und Jörn Müller

In Bimetallocenylen – alternativ: Bis(fulvalen)dimetall-Verbindungen – $(C_{10}H_8)_2M_2$ (vgl. Fig. 1) zwingt der Ligand zwei Metallatome in einen Abstand > 390 pm^[2a]; dieser Wert wirft die Frage nach Metall-Metall-Wechselwirkungen auf. Zunächst überraschte, daß $[(C_{10}H_8)_2Fe_2]^{2+}$ diamagnetisch ist^[3], obwohl für ein Ferrocenium-Analogon zwei ungepaarte Elektronen zu erwarten sind. Später ergaben magnetische Messungen für $(C_{10}H_8)_2Ni_2$ und $(C_{10}H_8)_2V_2$ ^[4a] ebenfalls Diamagnetismus. Angesichts der energetisch dichten Folge von MOs^[5] ist aber Diamagnetismus nicht unbedingt zu erwarten; außerdem ist ungeklärt, durch welche Wechselwirkung er erzeugt wird. Wir synthetisierten die in der $(C_{10}H_8)_2M_2$ -Reihe noch fehlende Chromverbindung, die völlig andere Eigenschaften aufweist, und berichten über die Anwendung der NMR-Spektroskopie zum Nachweis von Elektronenwechselwirkungen in verknüpften Sandwich-Komplexen, angezeigt durch geringen Paramagnetismus.

Wir erhielten Bichromocenylen, $(C_{10}H_8)_2Cr_2$ 1, aus Natriumcyclopentadienid über das Fulvalen-Dianion als dunkles Pulver. Im Massenspektrum kann bis 195 °C keine Verunreinigung mit möglichen Oligomeren festgestellt werden. Bezogen auf ^{52}Cr sind die wichtigsten Massen bei 70 eV: $[M+2]^+$ (15), $[M+1]^+$ (44), M^+ (100), $[M-Cr-2]^+$ (15), M^{2+} (24), $C_{10}H_8^+$ (10), Cr^+ (32); das Molekülion erscheint mit der berechneten Isotopenverteilung. 1 löst sich bei 100 °C unter Gelbfärbung mäßig in Toluol; alle bisher bekannten Chromocen-Derivate sind rot. Von einer gesättigten Lösung in $[D_8]Toluol$ haben wir zwischen – 52 und 103 °C 1H -NMR-Spektren aufgenommen (Bruker CXP 200), die neben dem Solvens nur zwei Signale für H2/5 und H3/4 zeigen (vgl. Fig. 1).

Die Verschiebungen weisen 1 klar als paramagnetisch aus. Während jedoch Chromocen mit zwei ungepaarten Elektronen bei 298 K $\delta^{para}(^1H) = -324$ ergibt, sind die ver-

gleichbaren Signale von 1 etwa 7mal weniger verschoben. 1 enthält also nicht vier ungepaarte Elektronen. Unsere Befunde sind verständlich, wenn 1 im Grundzustand diamagnetisch ist und paramagnetische angeregte Zustände thermisch erreichbar sind. Eine entsprechende Kopplung der Spins beider Chromocenhälften wird durch die Temperaturabhängigkeit in Fig. 1 nachgewiesen. An phenyliertem Chromocen konnten wir zeigen, daß die Spinübertragung auf aromatische Substituenten gering ist. Folglich dominiert bei der Spinkopplung in 1 nicht der Superaustausch, sondern die Metall-Metall-Wechselwirkung.

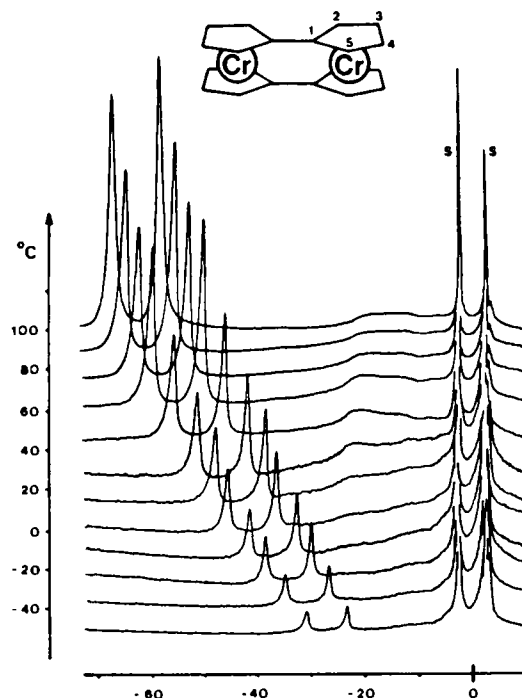


Fig. 1. 200 MHz- 1H -NMR-Spektren von $(C_{10}H_8)_2Cr_2$ 1 in $[D_8]Toluol$ in Abhängigkeit von der Temperatur. S = Solvens. δ -Werte rel. Ferrocen; paramagnetische Niederfeldverschiebungen sind negativ.

Ähnlich wie für Chromocene sollten für 1 dipolare Verschiebungen keine Rolle spielen. Daraufhin läßt sich die Temperaturabhängigkeit der δ^{para} -Werte voraussagen^[11b]. Die Anpassung der experimentellen Daten unter Berücksichtigung zweier angeregter Zustände ergibt eine Singulett-Triplett-Anregungsenergie, die im Bereich 300–380 cm^{-1} liegt; die Hyperfeinwechselwirkungskonstanten sind im zweiten angeregten Zustand 1.1- bis 1.3mal größer als im ersten. Auch für $(C_{10}H_8)_2V_2$ und $(C_{10}H_8)_2Ni$ finden wir ähnliches Temperaturverhalten paramagnetischer 1H -NMR-Signale.

Eingegangen am 29. Mai 1981 [Z 989]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 283–288

[*] Prof. Dr. F. H. Köhler, Dr. K. H. Doll, Dr. W. Pröbldorf
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
 Prof. Dr. J. Müller
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[2a] $(C_{10}H_8)_2Fe_2$: 398.4 pm, M. R. Churchill, J. Wormald, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1970.

[3] U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1855.

[4a] J. C. Smart, B. L. Pinsky, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 956.

[5] R. F. Kirchner, G. H. Loew, U. T. Mueller-Westerhoff, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2665.

[11b] G. N. LaMar, G. R. Eaton, R. H. Holm, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 63.