

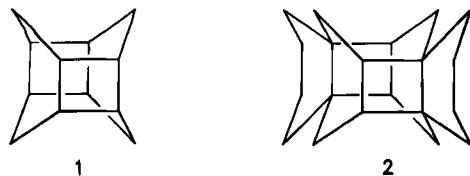
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

# Nonacyclo[10.8.0.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>4,19</sup>.0<sup>6,17</sup>.0<sup>7,16</sup>.0<sup>9,14</sup>.0<sup>14,19</sup>]-icosan, ein doppeltes Tetraasteran\*\*

Von *Volker T. Hoffmann* und *Hans Musso\**

Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Wenn man im Diamantgitter die senkrechten Ebenen der Cyclohexansessel durch Bootformen ersetzt, so kommt man zum Wurzitgitter; macht man das auch mit den horizontalen Ebenen, so entsteht das Kristallgitter einer bisher nicht beobachteten Kohlenstoffmodifikation<sup>[1]</sup>, deren kleinster charakteristischer Baustein, das Tetraasteran 1, bekannt ist<sup>[2]</sup>. Nachdem es uns schon früher gelungen war, 1 um zwei Cyclohexanringe zu 2 zu vergrößern<sup>[3]</sup>, berichten wir nun über die Synthese des doppelten Tetraasterans 9<sup>[4]</sup> (Schema 1).

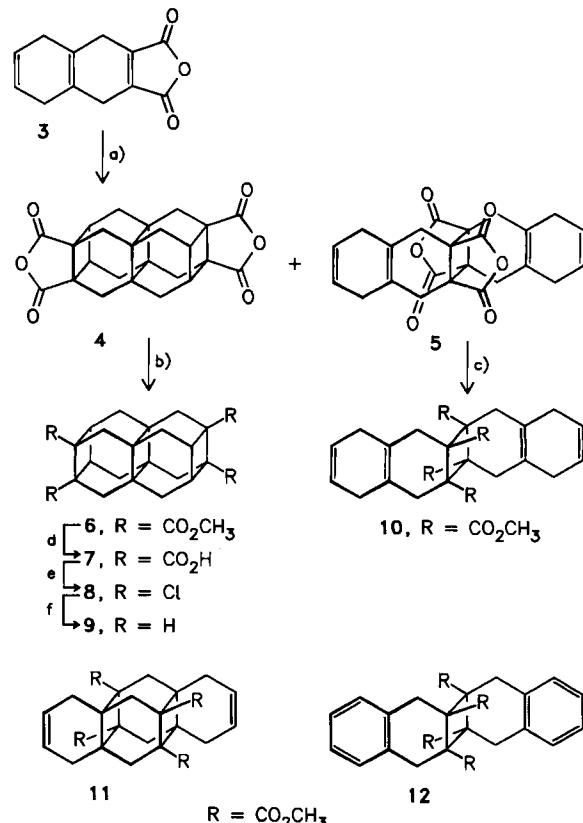


Bei der mit Benzophenon sensibilisierten Photoanregung von 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid 3<sup>[5]</sup> in Dioxan mit einer Quecksilber-Hochdruck-lampe durch Solidexfilter entsteht mit ca. 8% Ausbeute ein schwerlösliches Gemisch aus mindestens vier Dimeren, aus dem durch fraktionierende Sublimation bei  $10^{-4}$  Torr nach einem „Vorlauf“ bei ca. 250°C ab 310°C das gewünschte Dimer 4 (Anteil am Gemisch: 46%) gewonnen wird ( $F_p > 350^\circ\text{C}$ ). 4 wurde mit Methanol/Acetylchlorid in den Tetramethylester 6 überführt (Tabelle 1). Schon bei 190–200°C sublimiert das *anti*-Kopf-Kopf-Dimer 5, das ebenfalls als Tetramethylester (10) charakterisiert wurde. Die Strukturen von 6 und 10 wurden durch Röntgen-Beugungsanalysen gesichert<sup>[4, 6]</sup>. In den Mutterlaugen von 10 konnten durch Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  noch zwei Verbindungen nachgewiesen werden. Eine schneller laufende Komponente wurde rein isoliert und spektroskopisch als doppelt aromatisiertes Derivat 12 von 10 identifiziert. Die

[\*] Prof. Dr. H. Musso, Dr. V. T. Hoffmann  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

[\*\*] Asterane, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Damen *A. Kuiper, P. Lang, I. Maier, I. Roßnagel, I. Süß* und Herrn *U. Tanger* für zahlreiche Spektren, Gaschromatogramme und Elementaranalysen. – 18. Mitteilung: A. Otterbach, H. Musso, *Angew. Chem.* 99 (1987) 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 554.

langsamer wandernde Komponente wurde nicht ganz erhalten. Aus ihrem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ließ sich die Tetraasteropropellanstruktur **11** ableiten.



**Schema 1. a)** 6.8 g (33.6 mmol) 3, 200 mg Benzophenon, 200 mL Dioxan unter  $N_2$ , Philips-HPK (125-W), Solidexfilter, 4 d belichtet. 560 mg (8%) **4+5** (siehe Text). **b)** 65 mg (0.16 mmol) **4**, 10 mL Methanol, 1.0 mL Acetylchlorid, 5 d unter Rückfluß kochen, heterogene Reaktion, 69 mg (87%) **6**,  $F_p = 324^\circ C$ . **c)** 200 mg (0.48 mmol) **5** werden in eine Lösung von 50 mg Natrium in 15 mL Methanol eingetragen, die Lösung wird mit verd.  $H_2SO_4$  angesäuert, der Halbester ausgegertet und mit etherischer Diazomethanlösung versetzt, 124 mg (51%) **10**,  $F_p = 230^\circ C$ . **d)** 400 mg (0.99 mmol) **6** lösen sich in 50 mL 2 N NaOH in 30 min, nach 1 h mit 2 N  $H_2SO_4$  angesäuert, feiner farbloser Niederschlag, 396 mg (90%) **7**. **e)** Eine Suspension von 690 mg (1.56 mmol) **7**, 3.22 g (24 mmol) *N*-Chlorsuccinimid und 5.0 g (6.3 mmol)  $Pb(OAc)_4$  in 30 mL Dimethylformamid/Eisessig (5:1) wird unter  $N_2$  erwärmt, wobei die Reaktion bei 45–60  $^\circ C$  abläuft. Aufarbeiten mit Wasser und Pentan, Sublimation: 14 mg (2%) **8**,  $F_p > 350^\circ C$  (wenig Pentachlorlderivat enthalten). **f)** Eine siedende Suspension von 50 mg (0.13 mmol) **8** in 40 mL Ethanol wird in 3 h mit 3.0 g (0.13 mol) Natrium in kleinen Stücken versetzt. Aufarbeiten mit Wasser und Pentan liefert 7.0 mg (21%) **9**, farblose Nadeln,  $F_p = 230$ –235  $^\circ C$  (Methanol).  $C_{20}H_{24}$ ,  $M^{\oplus}(\text{ber.}) = 264.1878$ ,  $M^{\oplus}(\text{gef.}) = 264.1885$ .

Bei der alkalischen Hydrolyse des Tetramethylesters **6** wird die Säure **7** (90%) erhalten, die beim Erhitzen oder scharfen Trocknen leicht wieder in das Anhydrid **4** übergeht. Beim Grob-Abbau<sup>[7]</sup> mit Bleitetraacetat und *N*-Chloracetamid entsteht ein Gemisch aus drei Teilen des erwarteten Tetrachlorids **8** und ca. einem Teil einer Pentachlorverbindung (Massenspektrum), die man durch Umkristallisieren nicht vollständig entfernen kann. Die Enthalogenierung gelingt nur langsam mit Natrium in Ethanol und liefert das doppelte Tetraasteran **9** in nur ca. 21% Ausbeute in farblosen Nadeln ( $F_p = 230\text{--}235^\circ\text{C}$ , Methanol). Während **1** erst bei sehr hoher Temperatur schmilzt (Tabelle 1)

Tabelle 1. Schmelzpunkte sowie  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [a] der Verbindungen 1, 6 und 9–12 [8].

	1	6	9	10	11	12
Fp [°C]	324–325	324	230–235	230	— [b]	227–229
$^1\text{H}$ -NMR						
olefin./aromat.	—	—	—	5.70	5.71	7.05–7.20
$\text{CO}_2\text{CH}_3$	—	3.67	—	3.63	3.61	3.51
CH	2.61	3.12	2.65	—	—	
CH <sub>2</sub>	1.69	1.89, 1.61	1.40	2.84, 2.17	2.67, 2.45	3.46, 3.29
				2.49, 2.40	2.55	
13C-NMR						
CO	175.76 (s)		173.87 (s)	172.67 (s)		
olefin./aromat.	—		124.16 (d)	136.45 (s)		
			122.21 (s)	127.25 (d)		
				126.54 (d)		
OCH <sub>3</sub>	51.77 (q)		51.81 (q)	51.73 (q)		
restl.	48.15 (s)		51.70 (s)			
C-Atome	34.89 (s)				35.47 (t)	
	31.93 (d)	34.75 (s)	33.98 (t)			
	30.89 (t)	30.84 (d)	30.71 (t)			
	26.83 (t)	28.56 (t)				

[a]  $^1\text{H}$ -NMR: 250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR: 250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ . [b] Nicht isoliert.

und bis über 300°C beständig ist, entstehen bei **9** bereits im 270°C heißen Einspritzblock eines Gaschromatographen zwei Isomere, deren Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Eingegangen am 2. Februar,  
veränderte Fassung am 6. März 1987 [Z 2082]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] S. Housmans, H. P. Honnef, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 379.
- [2] H. G. Fritz, H.-M. Hutmacher, H. Musso, G. Ahlgren, B. Akerman, R. Karlson, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3781.
- [3] G. Kaiser, H. Musso, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2266.
- [4] V. T. Hoffmann, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1987.
- [5] W. J. Bailey, J. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 73; R. Askani, Gießen, persönliche Mitteilung.
- [6] Röntgenstrukturanalysen ( $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ , Graphitmonochromator) 6 (M. Schmidt, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe 1985);  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_8$  (496.56);  $\rho = 1.43 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $P1$ ,  $Z=2$ ;  $a = 719.7(4)$ ,  $b = 1115.2(6)$ ,  $c = 1534.0(8) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 98.8(4)$ ,  $\beta = 89.95$ ,  $\gamma = 107.9(4)^\circ$ ,  $V = 1.15689 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$ ;  $R = 0.088$  ( $R_w = 0.074$ ), **10** ([4]):  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_8 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (560.65);  $\rho = 1.32$ ,  $C2/c$ ,  $Z=4$  ( $-86^\circ\text{C}$ );  $a = 2058.9$ ,  $b = 1109.5$ ,  $c = 1834.6 \text{ pm}$ ,  $\beta = 137.9^\circ$ ,  $V = 2.8118 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$ , 5705 Reflexe,  $R = R_w = 0.067$ . – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52466, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] K. B. Beder, M. Geisel, C. A. Grob, F. Kuhnen, *Synthesis* 1973, 493.
- [8] Spektren und Elementaranalysen der übrigen neuen Verbindungen [4] passen zu den angegebenen Strukturen.

## Dimanganheptoxid zur selektiven Oxidation organischer Substrate

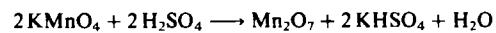
Von Martin Trömel\* und Manuel Russ

$\text{Mn}_2\text{O}_7$  ist als dunkelrotes, flüchtiges und instabiles Öl beschrieben worden<sup>[1]</sup>, das, abgesehen von seiner stark oxidierenden Wirkung, unvorhersehbar explodieren kann (z. B. bei Kontakt mit organischen Verbindungen oder Staub aus der Luft). Über kontrollierte Oxidationsreaktionen scheint bisher nicht berichtet worden zu sein, obwohl die Verbindung seit über 125 Jahren bekannt ist. Die  $\text{Mn}_2\text{O}_7$

[\*] Prof. Dr. M. Trömel, Dipl.-Chem. M. Russ  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

O-Bindungslängen<sup>[2]</sup>, die inzwischen experimentell bestimmt wurden<sup>[3]</sup>, lassen erwarten, daß  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  ein stärkeres Oxidationsmittel als Permanganat ist.

Nach der bisher eingehendsten Untersuchung<sup>[4]</sup> werden Lösungsmittel wie Eisessig oder  $\text{CCl}_4$  von  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  bereits in der Kälte oxidiert. Im Gegensatz dazu konnten wir durch eine spezielle Verfahrensweise beständige Lösungen von  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  in  $\text{CCl}_4$  oder 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (Freon 113) erhalten: Bei Umsetzung von  $\text{KMnO}_4$  mit conc. Schwefelsäure in Gegenwart des Lösungsmittels gemäß



geht  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  sofort in die organische Phase über. Die Beständigkeit der Lösungen beruht wohl darauf, daß oxidierbare Verunreinigungen und Wasserspuren, die  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  zersetzen, bereits während der Umsetzung beseitigt werden. Die tiefroten Lösungen enthalten ca. 100 mg  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  pro mL, sind bei Raumtemperatur praktisch vollkommen beständig und lassen sich im Gegensatz zu unverdünntem  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  gefahrlos handhaben. Unsere bisherigen Untersuchungen zeigen, daß selektive Oxidationsreaktionen möglich sind, die sich sehr einfach durchführen und weitgehend über die Temperatur kontrollieren lassen. Der Reaktionsablauf kann aufgrund der intensiven Eigenfarbe der  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Lösungen visuell verfolgt werden. Das Reagens eignet sich besonders zur Anwendung im aprotischen Medium.

Aliphatische und alicyclische C–C-Bindungen, C–F- und C–Cl- sowie primäre C–H-Bindungen werden bei Raumtemperatur in der Regel nicht angegriffen, ebenso Trimethylsilylgruppen.

Primäre und sekundäre Alkohole wie **1** bzw. **2–6** (Tabelle 1) werden glatt zu Carbonsäuren bzw. Ketonen oxidiert. Die Reaktionen laufen im aprotischen Medium bereits bei  $-70^\circ\text{C}$  ab, so daß auch thermisch instabile und säureempfindliche Verbindungen wie **2** bzw. **5** umgesetzt werden können.

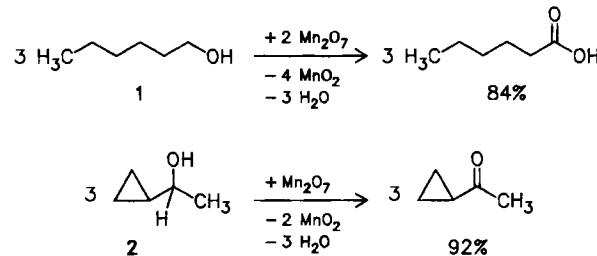


Tabelle 1. Oxidation einiger sekundärer Alkohole mit  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

Alkohol	Produkt	Ausb. [%] [a]
<b>3</b> Cycloheptanol	Cycloheptanon	91
<b>4</b> 1-Cyclohexylethanol	Cyclohexylmethylketon	88
<b>5</b> 1-Phenylethanol	Acetophenon	81
<b>6</b> 3-Octanol	3-Octanon	84

[a] Ausbeute an isolierter Substanz.

Bei der Oxidation primärer Alkohole wie **1** unterbleibt eine störende Acetalisierung infolge der tiefen Temperatur. Aus sekundären Alkoholen entstandene Ketone lassen sich leicht durch Filtration vom  $\text{MnO}_2$ -Niederschlag trennen. Dieser bindet zudem das bei der Reaktion entstehende Wasser. Oxidative C–C-Spaltungen unterbleiben vollständig, und tertiäre C–H-Bindungen wie in **4** und **2** werden nicht angegriffen. Auch Phenyl- und Cyclopropylgruppen