

Vollständigkeit der Umwandlung wird Me_3SiCl (0.82 g, 7.6 mmol, Überschuß) zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene orange Suspension wird bei 10^{-2} Torr eingedampft, der Rückstand in 10 mL Pentan aufgenommen und über eine GIV-Fritte filtriert. Nach Abziehen von Pentan wird NMR-spektroskopisch reines **2a** erhalten. Ausbeute: 802 mg (91 %), tief-oranges Öl.

2b, c werden analog zu **2a** erhalten; **2b**: 1.18 g (1.36 mmol) **1b** ergeben 796 mg (1.28 mmol, 94 %) **2b**; **2c**: 810 mg (0.92 mmol) **1c** liefern 638 mg (0.84 mmol, 91 %) **2c**.

3a: Zu einer Lösung von **2a** (400 mg, 0.75 mmol) in 20 mL Toluol wird frisch sublimierter weißer Phosphor (46.5 mg, 0.37 mmol) gegeben und anschließend für 12 h auf 70°C erhitzt. Dabei verläßt die anfänglich tieforange Lösung nach hellgelb. Nach Abziehen des Solvens bei 25°C und 10^{-2} Torr wird der Rückstand in Pentan aufgenommen, auf ca. 5 mL eingengt und zur Kristallisation bei -30°C stehengelassen. Ausbeute: 142.9 mg (0.24 mmol, 32 %) hellgelbes, mikrokristallines Pulver. $\text{Fp} = 214-216^\circ\text{C}$. **3b**: analog zu **3a**; 492 mg (0.86 mmol) **2b** liefern 223 mg (0.35 mmol, 41 %) **3b** als hellgelben Feststoff. $\text{Fp} = 231-232^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 22. März 1991 [Z 4519]

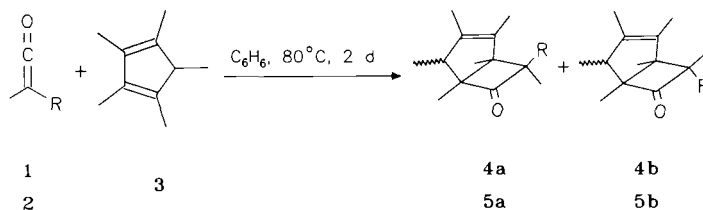
Durch Ammoniumsalze initiierte Diels-Alder-Reaktion von Ketenen – Steuerung der [2 + 2]- vs. [4 + 2]-Selektivität**

Von Michael Schmittel* und Heinke von Seggern

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

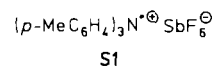
Bei der thermischen Reaktion von Ketenen mit Dienen entstehen mit einer bemerkenswerten Periselectivität ausschließlich die [2 + 2]-Cycloadditionsprodukte^[1]. Die Diels-Alder-Produkte werden, obwohl sie in der Regel thermodynamisch stabiler sind, nur in sehr wenigen speziellen Fällen^[2] erhalten. Eine Erklärung für diese Periselectivität wurde von Woodward und Hoffmann gegeben^[3]: für Ketene und Diene steht mit der *antara,supra*-[2 + 2]-Cycloaddition ein Weg mit niedriger Aktivierungsenergie zur Verfügung. Vor allem die Arbeiten von Bauld^[4] zeigten in den letzten Jahren, daß sowohl symmetrieeerlaubte als auch symmetrieverbotene Cycloadditionen durch Radikalkationen-Katalyse extrem beschleunigt werden können. Die Anwendung dieser Methode auf Ketencycloadditionen, um gezielt elektronenreiche und daher thermisch reaktionsträge Ketene zu aktivieren und zusätzlich die Selektivität in Richtung der [4 + 2]-Cycloaddukte zu lenken, wird nun beschrieben.

Als Modellverbindungen wurden die elektronenreichen Arylmethylketene **1** ($E_p = 0.91\text{ V}$) und **2** ($E_p = 1.11\text{ V}$) gewählt^[5]. Beide Ketene sind bezüglich Homodimerisierung unter geeigneten Bedingungen ausreichend stabil und können daher in hoher Reinheit erhalten werden. Da für radikal-



1, 4: $\text{R} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$; **2, 5**: $\text{R} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$

kationenkatalysierte, gekreuzte Cycloadditionen die Oxidationspotentiale der Reaktanten aufeinander abgestimmt sein müssen^[6], wurde als Dien Pentamethylcyclopentadien **3** ($E_p = 0.87\text{ V}$) gewählt. Als Elektronentransfer-Katalysator verwendeten wir Tris(*p*-tolyl)ammoniumhexafluoroantimonat **S1** ($E_{1/2} = 0.76\text{ V}$)^[7].



Die langsame thermische Reaktion (2 d, 80°C) von **1** oder **2** mit **3** zu den Cyclobutanonen^[8] **4** (54 %) bzw. **5** (37 %) bestätigt die geringe Reaktivität der Ketene. Wie bei ver-

- [1] P. von R. Schleyer, F. A. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* 99 (1987) 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 364; T. Dabisch, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 896; W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2992; S. Collins, R. Dutler, R. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2567; P. Jutzi, U. Meyer, S. Opiela, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* 9 (1990) 1459.
- [2] P. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1056; E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *ibid.* 94 (1982) 553 bzw. 21 (1982) 544; S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5552; R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* 98 (1986) 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1986) 173.
- [3] M. Drieß, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1989) 1038.
- [4] Dieser Befund war bisher unbekannt. Am Stammsystem $(\text{H}_2\text{Si})_2\text{P}_2$ wurden ab-initio-MO-Berechnungen durchgeführt, die den Singulett-Diradikalcharakter der P-P-Bindung bestätigen: R. Janoschek, unveröffentlichte Ergebnisse. Damit läßt sich die relativ große P-P-Bindungslänge von 2.38 Å in C (ca. 0.15 Å länger als eine P-P-Einfachbindung) erklären (siehe auch [3], [5]).
- [5] M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* 124 (1991), Nr. 9.
- [6] C. N. Smit, F. Bickelhaupt, *Organometallics* 6 (1987) 1156; H. M. M. Bastiaans, F. Bickelhaupt, Y. van der Winkel, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 49/50 (1990) 333; Y. van der Winkel, H. M. M. Bastiaans, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 405 (1991) 183.
- [7] **1a-c** werden aus Diisyl(phosphanyl)fluorsilan^[5] durch Lithiierung mit $n\text{BuLi}$ bei -78°C in THF, anschließende Reaktion mit $\text{Me}_2\text{Si}^i\text{BuCl}$, $i\text{Pr}_3\text{Si-O-SO}_2\text{CF}_3$ bzw. $i\text{Bu}_2\text{P}^i\text{Cl}$ und wiederholte Lithiierung mit $n\text{BuLi}$ hergestellt. Die aus Hexan bei -10°C mehrfach umkristallisierten, analysereinen Verbindungen enthalten jeweils 3 Moleküle THF pro Lithiumatom.
- [8] $i\text{Bu}_2\text{Si}=\text{Pr}^i\text{Bu}$: U. Klingebiel, R. Boese, D. Bläser, M. Andrianarison, *Z. Naturforsch. B44* (1989) 265; $i\text{Bu}_2\text{Si}=\text{PSi}^i\text{Bu}_3$: N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* 124 (1991) 93.
- [9] **2a**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 295 K , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 0.184$ (d, 6H, $\text{Si-Me}_2t\text{Bu}$, $J(\text{PH}) = 2\text{ Hz}$), 1.090 (s, 9H, SiMe_2tBu), 1.167–1.305 (br.m, 36H, $o\text{-CHMe}_2$ und $p\text{-CHMe}_2$), 2.757 (sept, 2H, $p\text{-CHMe}_2$, $J(\text{HH}) = 6.7\text{ Hz}$), 3.686 (br., 2H, $o\text{-CHMe}_2$), 3.989 (br., 2H, $o\text{-CHMe}_2$), 7.016 (s, 2H, *arom.* H), 7.027 (s, 2H, *arom.* H). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) 530 (M^+ , 14), 515 (($\text{M} - \text{Me}$) $^+$, 3), 327 (($\text{M} - \text{Is}$) $^+$, 15), 203 (Is^+ , 100). **2b**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 295 K , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 1.119$ –1.233 (m, 33H, CHMe_2 und SiCHMe_2), 1.361 (d, 24H, CHMe_2), $J(\text{HH}) = 6.8\text{ Hz}$), 2.775 (sept, 2H, CHMe_2 , $J(\text{HH}) = 6.8\text{ Hz}$), 3.442 (br., 2H, CHMe_2), 3.644 (br., 2H, CHMe_2), 7.021 (s, 2H, *arom.* H), 7.074 (s, 2H, *arom.* H). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) 572 (M^+ , 7), 529 (($\text{M} - i\text{Pr}$) $^+$, 3), 486 (($\text{M} - 2i\text{Pr}$) $^+$, 12), 354 (($\text{M} - \text{Is} - i\text{Pr}$) $^+$, 8), 43 ($i\text{Pr}^+$, 100). **2c**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 295 K , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 1.265$ (br., 36H, CHMe_2), 1.376 (d, 18H, $i\text{Bu}$, $J(\text{PH}) = 11.1\text{ Hz}$), 2.814 (br., 2H, $p\text{-CHMe}_2$), 3.630 (br., 2H, $o\text{-CHMe}_2$), 3.837 (br., 2H, $p\text{-CHMe}_2$), 7.093 (s, 4H, *arom.* H). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) 560 (M^+ , 31), 503 (($\text{M} - i\text{Bu}$) $^+$, 8), 460 (($\text{M} - i\text{Bu} - i\text{Pr}$) $^+$, 15), 301 (($\text{M} - \text{Is} - i\text{Bu} - i\text{Pr} + 1$) $^+$, 12), 57 ($i\text{Bu}$, 100).
- [10] **3a**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 295 K): $\delta = 0.214$ (d, 3H, SiMe , $J(\text{PH}) = 1.8\text{ Hz}$), 0.353 (d, 3H, SiMe , $J(\text{PH}) = 1.8\text{ Hz}$), 1.107 (s, 9H, $i\text{Bu}$), 1.207 (br., 18H, CHMe_2), 1.247 (br., 18H, CHMe_2), 2.768 (br.m, 2H, $p\text{-CHMe}_2$), 3.588 (br.m, 2H, $o\text{-CHMe}_2$), 3.811 (br.m, 2H, $o\text{-CHMe}_2$), 6.382 (s, 2H, *arom.* H), 6.884 (s, 2H, *arom.* H). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) 592 (M^+ , 24), **3b**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 295 K , C_6D_6): $\delta = 1.127$ (br., 21H, Si^iPr), 1.217–1.221 (br., 36H, CHMe_2), 2.773 (br., 2H, $p\text{-CHMe}_2$), 3.571 (br., 2H, $o\text{-CHMe}_2$), 3.661 (br., 2H, $o\text{-CHMe}_2$), 6.372 (s, 2H, *arom.* H), 6.892 (s, 2H, *arom.* H). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) 634 (M^+ , 22).
- [11] M. Baudler, H. Jongebloed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 9; M. Weidenbruch, M. Herrendorf, A. Schaefer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* 295 (1985) 7; M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 27; siehe auch [4], [5].

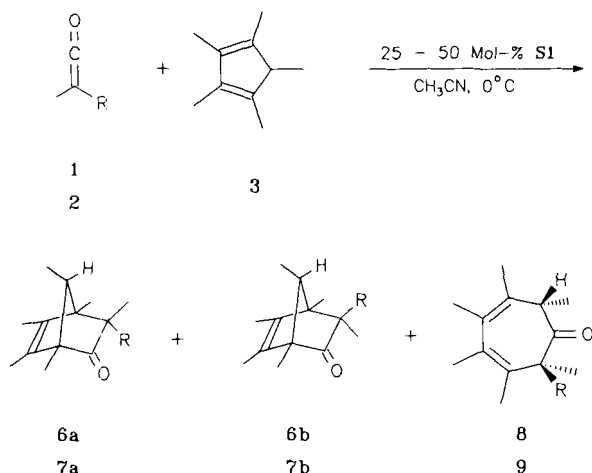
[*] Dr. M. Schmittel, Dipl.-Chem. H. von Seggern

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

[**] Elektronentransfer-katalysierte Reaktionen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Baden-Württemberg, der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg und dem Fonds der Chemischen Industrie (H. v. S.) gefördert. Herrn Prof. C. Rüchardt schulden wir Dank für die stete Förderung unserer Arbeiten sowie den Herren R. Burth und C. Wöhrle für Hilfe bei den präparativen Arbeiten. Für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -NOE-Differenzspektren und für Hilfe bei der Interpretation danken wir den Herren Prof. H. Fritz und Dr. D. Hunkler.

wandten Systemen bilden sich bevorzugt die *endo*-Isomere (**4a**:**4b** = 53:1; **5a**:**5b** = 27:10).

Um Größenordnungen schneller laufen die durch Ammoniumsalze initiierten Reaktionen von **1** oder **2** mit **3** in Acetonitril ab, die schon nach wenigen Minuten bei 0°C beendet sind^[9] (Tabelle 1, Schema 1). Als Hauptprodukte



Schema 1. **1**, **6**, **8**: R = *p*-MeOC₆H₄; **2**, **7**, **9**: R = *p*-MeC₆H₄.

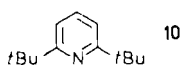
entstehen hier selektiv die Diels-Alder-Addukte **6** bzw. **7**^[10], wobei die Cyclobutanone **4** bzw. **5** auch nicht in Spuren nachgewiesen werden können. Überraschenderweise werden daneben in geringerer Ausbeute zusätzliche Dimere gebildet, die als Cycloheptadienone **8** bzw. **9** identifiziert werden konnten^[11].

Tabelle 1. Cycloadditionsprodukte bei der durch das Ammoniumsalz **S1** initiierten Umsetzung der Ketene **1** und **2** mit dem Dien **3** im Molverhältnis 1:1.

Keten	Mol-% S1	<i>t</i> [min]	Produkte [a]
1	25	5	6a (31%), 6b (11%), 8 (11%)
1	25	2	6a (24%), 6b (10%), 8 (8%)
1	25	0,5	6a (18%), 6b (6%), 8 (4%)
1	25 [b]	10	6a (21%), 6b (8%), 8 (18%)
1	50 [c]	20	6a (18%), 6b (5%), 8 (n. d.)
2	50 [d]	5	7a (30%), 7b (9%), 9 (<1%)
2	50	5	7a (14%), 7b (6%), 9 (6%)

[a] Als einziges weiteres nichtpolymeres Produkt (>5%) konnte nur unumgesetztes Keten, als Methylester abgefangen, identifiziert werden; Genauigkeit $\pm 2\%$; n. d. = nicht nachweisbar. [b] Zugabe von 250 Mol-% Tri-*p*-tolylamin. [c] Zugabe von 55 Mol-% **10**. [d] Molverhältnis Keten:Dien = 5:1.

Zur Entscheidung, ob bei dieser Reaktion eine Radikalkationen- oder eine Säurekatalyse vorliegt, wurde der Einfluß von 2,6-Di-*tert*-butylpyridin **10** auf die Produktbildung untersucht^[12, 13]. Der Zusatz von **10** zur Reaktion von **1** mit



3 (siehe Tabelle 1) unterdrückt die Bildung von **8** vollständig, während bei **6** nur die Ausbeute etwas geringer wird. Dies schließt Säurekatalyse für die Bildung von **6** und **7** aus, während offensichtlich **8** und **9** über Säurekatalyse entstehen, wie durch Kontrollexperimente zusätzlich dokumentiert werden konnte^[14].

In Analogie zu verwandten Reaktionen^[4] bietet sich zur Erklärung dieser Cycloaddition ein radikalkationenkataly-

sierter Kettenmechanismus an. Allerdings fällt auf, daß die Ketten hier sehr kurz sein müssen. Ein Problem dieser Reaktionsführung ist anscheinend die hohe Acidität^[13] der intermediär auftretenden Radikalkationen, so daß letztendlich immer säurekatalysierte Reaktionen parallel ablaufen. Zwar können diese Nebenreaktionen durch Zusatz von **10** unterbunden werden, jedoch begünstigt zugesetzte Base auch die Deprotonierung gebildeter Radikalkationen und entzieht sie dem Cycloadditionsweg.

Die in Gegenwart von **S1** selektiv gebildeten Diels-Alder-Addukte **6** und **7** entstehen mit einer auch von anderen radikalkationenkatalysierten Diels-Alder-Reaktionen bekannten^[4] deutlichen Präferenz für die *endo*-Isomere (**6a**:**6b** = 3:1; **7a**:**7b** = 3:1). Bemerkenswert ist die extrem hohe *Facio*-selektivität der Reaktion: NMR-spektroskopisch konnten nur die jeweiligen *anti*-Isomere nachgewiesen werden. Hier zeigt sich einmal mehr, daß radikalkationenkatalysierte Reaktionen trotz niedriger Aktivierungsenergien sehr selektiv ablaufen können.

Untersuchungen von Bauld et al. haben gezeigt, daß radikalkationenkatalysierte Diels-Alder-Reaktionen nicht notwendigerweise konzertiert, sondern oftmals stufenweise ablaufen^[15]. Dabei finden nacheinander radikalkationenkatalysiert eine Cyclobutanierung und eine 1,3-sigmatrope Ring-erweiterung statt. Folglich stellt sich die Frage, ob auch bei der Bildung von **6** und **7** Cyclobutanone als Zwischenstufen auftreten. Eine detaillierte Studie von Schwarz et al.^[16] zur Reaktion des Ethenon-Radikalkations mit Ethylen in der Gasphase deutet im Gegensatz zu Ergebnissen von Gross et al.^[17] darauf hin, daß das Cyclobutanon-Radikalkation keinem Minimum auf der Energiehyperfläche entlang der Reaktionskoordinate entspricht. Folglich ist für den Cycloadditionsschritt, der zu **6** und **7** führt, durchaus ein konzertierter Mechanismus plausibel.

Zur Beantwortung der Frage konzertiert/stufenweise wurden die *exo*- und *endo*-Vinylcyclobutanone **4a** bzw. **4b** unter den Bedingungen der ammoniumsalzinitiierten Cycloaddition umgesetzt. Um säurekatalysierte Reaktionen der Vinylcyclobutanone, wie sie von Lee-Ruff et al. beschrieben wurden^[18], zu vermeiden, wurde die Umsetzung in Gegenwart von 50 Mol-% **S1** und 55 Mol-% **10** ausgeführt. Nach 5 min erhielt man quantitativ die unumgesetzten Edukte **4** zurück. Folglich können die Cyclobutanone **4** nicht Zwischenstufen der ammoniumsalzinitiierten Diels-Alder-Reaktion von **1** oder **2** und **3** sein.

Die hier beschriebenen Resultate zeigen, daß über die ammoniumsalzinitiierte Cycloaddition von Ketenen und Dien- en selektiv Diels-Alder-Addukte erhalten werden können. Dieser Reaktionsmodus komplementiert auf ideale Weise die thermische Chemie der Ketene. Weitere Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus und zur präparativen Anwendungsbreite der Reaktion sowie zur Steuerung der Selektivität sind im Gange.

Eingegangen am 19. Februar 1991 [Z 4455]

CAS-Registry-Nummern:

1, 134419-96-8; **2**, 134419-97-9; **3**, 4045-44-7; **4**, 134419-98-0; **5**, 134419-99-1; **6a**, 134420-00-1; **6b**, 134420-04-5; **7a**, 134420-01-2; **7b**, 134420-05-6; **8**, 134420-02-3; **9**, 134420-03-4; **10**, 585-48-8; **S1**, 78090-05-8.

[1] R. Huisgen, P. Otto, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3475.

[2] H. Mayr, U. W. Heigl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1804.

[3] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81** (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 781.

[4] N. L. Bauld, *Tetrahedron* **45** (1989) 5307, zit. Lit.

[5] Die Oxidationspotentiale E_0 (gegen SCE) wurden cyclovoltammetrisch in Acetonitril bei 100 mV s⁻¹ bestimmt: 1 mM Substrat, 0,1 M Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorophosphat, Ferrocen als Referenz.

[6] J. Mlcoch, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 1081.

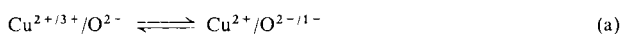
[7] E. Steckhan, *Top. Curr. Chem.* **142** (1987) 1.

- [8] Die Cyclobutanone wurden auf der Basis der spektroskopischen (^1H -NMR-Differenz-NOE, ^{13}C -NMR, IR, MS) und der elementaranalytischen Daten identifiziert. In den IR-Spektren belegen die charakteristischen Banden bei 1763–1765 cm^{-1} die Cyclobutanonstrukturen.
- [9] Zu einer Lösung von **1** oder **2** und **3** in Acetonitril (jeweils 0,5 M) wird bei 0 °C unter Argon eine 0,05–0,25 M Lösung von **SI** in Acetonitril innerhalb von maximal 2 min gegeben. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird mit Methanolatlösung gequenchet.
- [10] Die Stereochemie der Produkte wurde auf der Basis von ^1H -NMR-Differenz-NOE-Spektren plausibel gemacht: ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): **6a**: δ = 0,76 (q, J = 1,3 Hz, 3H), 0,82 (d, J = 6,5 Hz, 3H), 1,08 (s, 3H), 1,14 (s, 3H), 1,40 (s, 3H), 1,54 (q, J = 1,3 Hz, 3H), 2,26 (q, J = 6,5 Hz, 1H), 3,75 (s, 3H), 6,72 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 6,83 (d, J = 9,1 Hz, 2H); **6b**: δ = 0,74 (d, J = 6,5 Hz, 3H), 0,98 (s, 3H), 1,14 (s, 3H), 1,35 (s, 3H), 1,52 (q, J = 1,3 Hz, 3H), 1,72 (q, J = 1,3 Hz, 3H), 2,25 (q, J = 6,5 Hz, 1H), 3,78 (s, 3H), 6,79 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 6,96 (d, J = 9,1 Hz, 2H); **7a**: δ = 0,70 (q, J = 1,3 Hz, 3H), 0,82 (d, J = 6,5 Hz, 3H), 1,08 (s, 3H), 1,13 (s, 3H), 1,40 (s, 3H), 1,51 (q, J = 1,3 Hz, 3H), 2,25 (s, 3H), 2,27 (q, J = 6,5 Hz, 1H), 6,78 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 6,98 (d, J = 9,1 Hz, 2H); **7b**: δ = 0,70 (d, J = 6,5 Hz, 3H), 0,97 (s, 3H), 1,13 (s, 3H), 1,34 (s, 3H), 1,51 (q, J = 1,3 Hz, 3H), 1,70 (q, J = 1,3 Hz, 3H), 2,25 (q, J = 6,5 Hz, 1H), 2,25 (s, 3H), 6,72 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 7,04 (d, J = 9,1 Hz, 2H); ^{13}C -NMR (100 MHz): **6a**: δ = 7,6, 9,3, 10,0, 10,5, 12,1, 20,5, 55,0, 55,3, 56,7, 57,8, 64,8, 112,8, 126,9, 128,5, 136,2, 144,4, 157,8, 217,1; **6b**: δ = 7,1, 8,9, 10,2, 11,6, 13,3, 22,8, 55,3, 55,8, 56,9, 57,3, 64,1, 113,0, 129,4, 129,9, 134,9, 143,7, 157,8, 220,3; **7a**: δ = 7,5, 9,3, 10,0, 10,5, 12,2, 20,5, 22,7, 56,7, 56,8, 57,8, 64,9, 127,4, 128,4, 135,8, 137,0, 137,3, 144,2, 217,8; IR (CCl_4): **6a**: $\tilde{\nu}$ = 17733 cm^{-1} ; **6b**: $\tilde{\nu}$ = 1733 cm^{-1} ; **7a**: $\tilde{\nu}$ = 1734 cm^{-1} ; **7b**: $\tilde{\nu}$ = 1734 cm^{-1} .
- [11] Die Strukturen der elementaranalytisch reinen Cycloheptadienone **8** und **9** wurden mit den üblichen spektroskopischen Methoden und durch Reduktion zu den Cycloheptadienolen aufgeklärt.
- [12] D. W. Reynolds, K. T. Lorenz, H.-S. Chiou, D. J. Bellville, R. A. Pabon, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4960.
- [13] P. G. Gassman, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7993.
- [14] In Gegenwart von 170 Mol-% $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ werden aus **1** oder **2** und **3** als einzige Kreuzdimere **8** (58 %) bzw. **9** (59 %) gebildet. Dieser bisher unbekannte Reaktionsweg eröffnet einen neuen Zugang zu hochsubstituierten Cycloheptadienonen.
- [15] T. Kim, R. J. Pye, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6285.
- [16] N. Heinrich, W. Koch, J. C. Morrow, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6332.
- [17] C. Dass, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5775.
- [18] E. Lee-Ruff, A. C. Hopkinson, L. H. Dao, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 1675; V. P. Abegg, A. C. Hopkinson, E. Lee-Ruff, *ibid.* 56 (1978) 99; L. H. Dao, A. C. Hopkinson, E. Lee-Ruff, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1413.

d-Elektronendichte in formalen d^0 -Systemen aus der Multiplettaufspaltung im Photoelektronenspektrum von Permanganaten**

Von Michael Schmalz, Robert Schöllhorn und Robert Schlögl*

Ein wesentlicher Aspekt der aktuellen Vorstellungen über die Bindung in Hochtemperatursupraleitern des Oxocuprat-typs ist die Elektronenübertragung vom 2p-Band der Sauerstoff-Ionen in das Kupfer-d-Band. Dadurch entstehen Löcher im Anionenband, die zu einem gemischtvalenten Zustand führen. Dieser kann im Ionenmodell vereinfacht gemäß (a) formuliert werden^[1, 2].



[*] Prof. Dr. R. Schlögl

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50

Dipl.-Chem. M. Schmalz, Prof. Dr. R. Schöllhorn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. Wir danken dem Fritz-Haber-Institut, Berlin, für die Bereitstellung von Meßzeit am Leybold-EA11-Photoelektronenspektrometer.

Um beurteilen zu können, wie real die in (a) auftretenden unterschiedlichen Ladungsdichten sind, bedarf es einer Quantifizierung des Unterschiedes zwischen formaler Oxidationsstufe und realer Ladungsdichte. Die Größe dieses Unterschiedes ermöglicht eine Beurteilung der Relevanz des in der Strukturchemie durchweg verwendeten Ionenmodells für eine Diskussion der Bindungsverhältnisse.

Eine bewährte Methode zur spektroskopischen Analyse der Ladungsdichteverteilung ist die Photoelektronenspektroskopie (PES). Dies konnte auch für Übergangsmetallchalcogenide vom CuCr_2X_4 -Typ gezeigt werden, die p-Band-Löcher aufweisen^[3]. Dabei wurde die Ladungsübertragung durch die Analyse der Se-3d-Spektren ermittelt. Ein analoges Vorgehen ist bei oxidischen Festkörpern nicht möglich, da eine Unterscheidung der O-1s-Bindungsenergie formaler Oxid-Ionen O^{2-} von der einer eventuell auftretenden, weniger abgeschirmten Sauerstoffspezies ($\text{O}^{\cdot-}$) [Gl. (a)] durch die offenbar unvermeidbare Anwesenheit von OH^- -Ionen stark erschwert wird^[2, 4, 5]. Um dennoch den Unterschied zwischen formaler Oxidationsstufe und realer Ladungsdichte in Oxiden zu untersuchen, bieten sich als Modellsubstanzen Permanganate an, da die Farbigkeit dieser Salze in einem Ionenmodell mit den formalen Oxidationsstufen Mn^{7+} (d^0 -System) und O^{2-} (s^2p^6) nicht erklärbar ist. Außerdem sind die MnO_4^- -Verbindungen (AgMnO_4 , KMnO_4) Festkörper, die aufgrund ihres Molekülonengitters nur geringe Bandstrukturbeiträge zur Gesamtelektronenstruktur aufweisen, so daß die Ladungsverhältnisse lokal studiert werden können.

Die PES ist eine oberflächensensitive Methode (Informationstiefe ca. 1000 pm); für die hier vorgesehene Anwendung ist wesentlich, daß die Probenoberfläche ein exaktes Abbild des Volumens darstellt. Diese Bedingung läßt sich durch die Spaltung von Permanganateinkristallen im Ultrahochvakuum erfüllen. Wegen des Molekülonen-Charakters sind in diesem System, anders als in binären oder polynären Kupferoxiden, nur geringe Sauerstoff-Fehlorderungen zulässig, so daß die Unsicherheit in der Valenz des Übergangsmetalls geringer ist. Weiterhin existieren bereits zahlreiche quantenmechanische Rechnungen für das MnO_4^- -Ion, das lange Zeit die gleiche Bedeutung für die Theoretische Anorganische Chemie hatte, wie das Benzol für die Theoretische Organische Chemie^[6].

Die PES ermöglicht anhand der chemischen Verschiebung Aussagen über die Ladungsdichteverteilung. Dabei muß im vorliegenden Fall jedoch berücksichtigt werden, daß zum einen elektrostatische Aufladungen – bedingt durch die Isolatoreigenschaften der Verbindungen – und zum anderen unterschiedliche Gitterenergien – wegen der unterschiedlichen Kristallstrukturen der als Referenzsysteme benötigten Verbindungen – störende Beiträge zur chemischen Verschiebung liefern^[7].

Zur Analyse der d-Elektronenpopulation wurde deshalb ein in der PES selten angewendeter quantenmechanischer Effekt, die Multiplettaufspaltung (MA), herangezogen. Die Ursache für die MA ist die Austauschwechselwirkung zwischen einem ungepaarten Rumpfelektron als Folge der Photoionisation und dem Gesamtspin der d-Elektronen der Valenzschale, was zu zwei Gesamtspinzuständen führt. Allein das Auftreten einer MA zeigt daher bereits die Anwesenheit von d-Elektronen in der Valenzschale an^[8]. Die MA ist nur bei Photoemission aus s-Zuständen einigermaßen ungestört beobachtbar, da bei Spektren der p- und d-Schalen intensive zusätzliche Strukturen auftreten, die vor allem aus einer sehr großen Zahl möglicher Gesamtspinzustände resultieren. Ein Nachteil ist jedoch die geringe Intensität der s-Banden. In der Praxis wird die Interpretation aller Photoemissionsstrukturen durch zusätzliche Energieverluste weiter erschwert^[7].