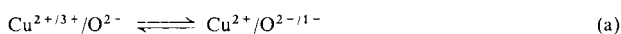


- [8] Die Cyclobutanone wurden auf der Basis der spektroskopischen (^1H -NMR-Differenz-NOE, ^{13}C -NMR, IR, MS) und der elementaranalytischen Daten identifiziert. In den IR-Spektren belegen die charakteristischen Banden bei 1763–1765 cm^{-1} die Cyclobutanonstrukturen.
- [9] Zu einer Lösung von **1** 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 Lücken 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 Modellspezies 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].

Die Proben wurden zunächst röntgenographisch charakterisiert^[9] und ihre Zusammensetzung atomabsorptions-spektrometrisch (AAS) gesichert. Die Gitterkonstanten der Verbindungen AgMnO_4 , KMnO_4 und MnF_2 stimmen gut mit den literaturbekannten Werten^[10] überein. In älteren Veröffentlichungen wird festgestellt, daß das Mn-3s-Spektrum von KMnO_4 nicht meßbar sei^[11, 12]. Dies mag entweder an gerätespezifischen Merkmalen, welche eine zu geringe Intensität zur Folge hatten, oder an nicht aus MnO_4^- -Ionen bestehenden Probenoberflächen gelegen haben.

Daß die von uns untersuchten Substanzen authentisches MnO_4^- enthielten, läßt sich beispielsweise an der Oberflächenzusammensetzung, welche mit theoretisch ermittelten Wirkungsquerschnitten^[13] bestimmt wurde (Tabelle 1), erkennen. Die etwas erhöhten Oberflächenwerte für die Katio-

Tabelle 1. PE-spektroskopisch bestimmte Bindungsenergie E_B und Multiplittingspaltung ΔE_A sowie Oberflächen- und Volumenzusammensetzung der untersuchten Manganverbindungen.

Verbindung	E_B Mn-2p _{3/2} [eV]	ΔE_A Mn-3s [eV]	Zusammensetzung	
			Oberfläche	Volumen
KMnO_4	643.1	4.18	$\text{K}_{1.23}\text{MnO}_{4.24}$	$\text{K}_{0.99}\text{MnO}_{3.76}$
AgMnO_4	642.3	4.2	$\text{Ag}_{1.28}\text{MnO}_{4.1}$	—
MnO_2 (Pyrolusit)	642.9	4.69	$\text{MnO}_{2.99}$	$\text{MnO}_{2.1}$ $\text{MnO}_{1.997}$
MnO_2 (Manganit)	642.9	—	$\text{MnO}_{4.35}$	$\text{MnO}_{2.38}$
MnF_2	643.7	6.5	$\text{MnF}_{2.19}$	—

nen in den MnO_4^- -Verbindungen können aufgrund der Ergebnisse der AAS-Analyse und der Form der PE-O-1s-Peaks als geringfügige Verunreinigung mit KOH gedeutet werden^[14]. Der etwas zu hohe Gehalt an Sauerstoff entsteht durch in den Kristallen eingebaute OH^- -Gruppen, die auch in den O-1s-PE-Spektren als Schulter bei ca. 531.5 eV erkennbar sind. Unter unseren experimentellen Bedingungen (in situ gespaltene Oberfläche, Ultrahochvakuum) wiesen die Mn-3s-Spektren der Permanganate eine Aufspaltung auf, die kleiner als die der anderen Manganverbindungen war, was mit der höchsten formalen Oxidationsstufe Mn^{7+} in Einklang steht. Das Mn-3s-Spektrum von KMnO_4 als Beispiel für die Permanganate wird in Abbildung 1 mit dem

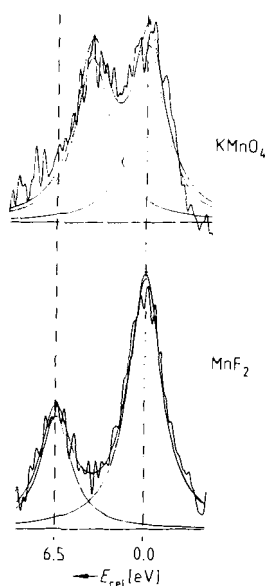


Abb. 1. Mn-3s-PE-Spektren von KMnO_4 und MnF_2 . Als Ursprung der Bindungsenergieskala wurde in beiden Fällen das Maximum des energieärmeren Peaks gewählt^[8, 15].

von MnF_2 verglichen. Der Betrag der Aufspaltung, ΔE_A , aller untersuchten Verbindungen ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen von MnO_4^- resultiert aus dem Vergleich der Mn-2p-Spektren. Diese weisen in beiden Verbindungen (AgMnO_4 , KMnO_4) das gleiche Linienprofil auf. Die auf Sauerstoff (O-1s) bezogenen Bindungsenergien der Mn-2p-Elektronen sind höher als in den Vergleichsverbindungen; der relativ geringe Unterschied zur Bindungsenergie im formal nur vierwertigen Mangan-Ion von MnO_2 zeigt jedoch, daß das Permanganat-Ion nicht durch seine chemische Verschiebung allein identifiziert werden kann. Die genaue Position einer Photoemissionslinie wird nicht nur von der Elektronendichte am betrachteten Atom im Grundzustand, sondern auch von einer Reihe intra- und interatomarer Effekte (siehe oben) beeinflusst. Der Unterschied in den Werten für die beiden Permanganate resultiert aus der unterschiedlichen Polarisierbarkeit der Gegenionen (K^+ ist härter als Ag^+) und belegt den Einfluß des spektroskopischen Grundzustands (extraatomare elektrostatische Abschirmung^[7]) auf die Bindungsenergie; ein tatsächlicher Unterschied in der Mn-Ladungsdichte wird aufgrund der identischen Geometrie der MnO_4^- -Tetraeder ausgeschlossen^[16–18].

Die MA für AgMnO_4 und KMnO_4 von 4.2 bzw. 4.18 eV können nun mit Hilfe theoretischer Daten, die an binären Übergangsmetallverbindungen geeicht wurden^[19], in die entsprechenden d-Elektronenpopulationen umgerechnet werden. Dabei ergeben sich für $\Delta E_A = 4.2$ eV 3.5 d-Elektronen im MnO_4^- . Dieser Wert stimmt tendenziell mit den berechneten Elektronendichten überein, welche ein Elektronendefizit in den Mn-3d-Orbitalen von 0.1–1.5 Ladungen gegenüber dem freien Atom vorhersagen^[20]. Aus dieser im Vergleich zur formalen Oxidationsstufe geringeren Ladung am Mangan folgt, daß die reale Ladung am Sauerstoff nicht -2 , sondern wesentlich geringer ist, so daß die allgemein für O^{2-} angegebene Bindungsenergie in Übergangsmetalloxiden (530.5 eV) in Wirklichkeit immer eine erhebliche kovalente Wechselwirkung beinhaltet. Ein Versuch^[21], in KMnO_4 besetzte Mn-3d-Niveaus direkt durch Valenzband-photoemission nachzuweisen, lieferte qualitativ mit den hier vorgestellten Daten übereinstimmende Ergebnisse. Da Valenzbandspektroskopie nicht zustandsselektiv ist, können die Daten aus^[21] allerdings nur einen Hinweis geben und kein Beweis sein.

Als Ladung der Sauerstoffatome im Permanganat-Ion resultiert -0.5 , es ist jedoch zusätzlich noch eine Mn-4s4p-O-2p-Wechselwirkung anzunehmen^[20]. Die spektroskopisch bestimmte d-Elektronenpopulation ist nur als ein unterer Grenzwert anzusehen. Diese Unsicherheit folgt aus der Tatsache, daß die PES als typische Hochenergiespektroskopie nicht den reinen elektronischen Grundzustand eines Systems mißt.

Die hier für die molekulare Spezies MnO_4^- erhaltenen Ergebnisse stellen die Analyse von Bindungsverhältnissen unter Annahme von formalen Oxidationsstufen zumindest in oxidischen Festkörpern in Frage. So sollte auch in den bei Raumtemperatur metallisch leitenden Hochtemperatursupraleitern durch die Bildung von Bändern (O-2p-Cu-3d-Überlappung) eine erhebliche Orbitalwechselwirkung zwischen den „Kationen“ und „Anionen“ auftreten. Damit wird deutlich, daß Gleichung (a) nicht die tatsächlichen Bindungsverhältnisse widerspiegelt, sondern daß die Realität weder durch die eine noch durch die andere Grenzform korrekt beschrieben wird. Der Sauerstoff weist demnach immer wegen kovalenter Wechselwirkungen eine erheblich geringere Nettoladung auf, als nach den ionischen Formeln zu erwarten ist. Die Unterscheidung von Sauerstoff-Ionen mit unterschiedlicher Ladung (O^{2-} und $\text{O}^{\cdot-}$), wie sie aufgrund

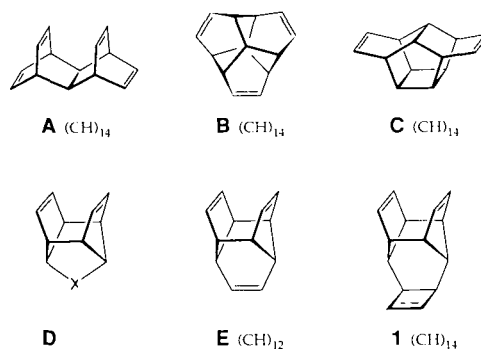
von PE-O-1s-Daten vorgenommen wird^[4], ist somit sehr kritisch zu bewerten. Dafür, daß Sauerstoffatome spektroskopisch inäquivalent sind, können auch unterschiedliche geometrische Umgebungen ursächlich sein, ohne daß unterschiedliche formale Oxidationsstufen vorliegen müssen.

Somit sind die *Valenzprobleme* anorganischer Festkörper eigentlich nur ein Problem der Beschreibung chemischer Wechselwirkungen, wie es im Rahmen einer Mehrzentrenorbitalwechselwirkung, die in der Theorie von Molekülen längst üblich ist, nicht auftritt. Die in der Strukturchemie übliche Beschreibung von Festkörpern durch Ionen mit ganzzahligen Ladungen ist nur ein sehr grobes Modell für die Analyse der chemischen Bindung in ausgedehnten periodischen Festkörpern.

Eingegangen am 17. Dezember 1990,
veränderte Fassung am 8. März 1991 [Z 4334]

- [1] R. J. Cava, *Spektrum Wiss.* 1990, Nr. 10, S. 118; *Sci. Am.* 263 (1990), Nr. 8, S. 24.
- [2] R. Schlögl, H. Eickenbusch, W. Paulus, R. Schöllhorn, *Mater. Res. Bull.* 24 (1989) 181.
- [3] A. Payer, M. Schmalz, W. Paulus, R. Schöllhorn, R. Schlögl, *Mater. Res. Bull.* 25 (1990) 515.
- [4] C. N. R. Rao, P. Ganguly, J. Gopalakrishnan, D. D. Sarma, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 1159.
- [5] S. L. Qiu, M. W. Ruckman, N. B. Brookes, P. D. Johnson, J. Chen, C. L. Lin, M. Strongin, B. Sinkovic, J. E. Crow, C. Lee, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 3747.
- [6] J. P. Dahl, C. J. Dahlhausen in P. Löwdin (Hrsg.): *Advances in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York 1968, S. 170–226.
- [7] M. Cardona, L. Ley, *Top. Appl. Phys.* 17 (1978) 60–84.
- [8] P. S. Bagus, A. J. Freeman, F. Sasaki, *Phys. Rev. Lett.* 30 (1973) 850.
- [9] Ermittelte Gitterkonstanten [\AA] der untersuchten Substanzen: KMnO_4 : $a = 9.109(6)$, $b = 5.720(3)$, $c = 7.426(3)$; AgMnO_4 : $a = 5.6250(7)$, $c = 8.3378(9)$, $\beta = 92.49(1)$; MnO_2 (Pyrolusit): $a = 4.390(5)$, $c = 2.880(10)$; MnO_2 (Manganit): $a = 4.403(2)$, $c = 2.869(4)$; MnF_2 : $a = 4.8653(6)$, $c = 3.3030(6)$.
- [10] Die Literaturdaten sind dem JCPDS powder diffraction file 12-716, 24-735 (MnO_2), 24-727 A (MnF_2), 20-487 (AgMnO_4) und 7-23 (KMnO_4) zu entnehmen.
- [11] J. C. Carver, G. K. Schweitzer, T. A. Carlson, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 973.
- [12] J. S. Ford, R. B. Jackman, G. C. Allen, *Philos. Mag.* A 49 (1984) 657.
- [13] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8 (1976) 129.
- [14] R. D. W. Kemmit in A. F. Trotman-Dickenson (Hrsg.): *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1973, S. 798–812.
- [15] Aufgrund von Elektronen-Korrelationseffekten weicht das Intensitätsverhältnis im MnF_2 von 1:1 ab und beträgt idealisiert 7:5.
- [16] E. G. Boonstra, *Acta Crystallogr.* 24 (1968) 1053.
- [17] J. Palenik, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 503.
- [18] F. M. Chang, J. Jansen, *Z. Kristallogr.* 169 (1984) 295.
- [19] D. A. Shirley, *Phys. Scri.* (1975) 177.
- [20] Eine Übersicht gibt E. Schleitzer-Steinkopf in *Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Mangan Teil C2*, Springer, Berlin 1975, S. 28–30.
- [21] R. Prins, T. Novakov, *Chem. Phys. Lett.* 16 (1972) 86.

photochemischen, thermischen und katalytischen Umwandlungen. Im Zusammenhang mit Studien zur Differenzierung von Elektronenwechselwirkungen through space (z. B. in Isodrinen **A**^[1] oder Homohypostrophenen **D**^[2]) gegenüber through bond (z. B. in Triblattenden **B**^[3] oder hemi-Pagodanen **C**^[4]) interessierte uns der Polycyclus **1**, sowohl wegen seiner Eigenschaften als neue ungesättigte $(\text{CH})_{14}$ -Verbindung als auch als potentielle Vorstufe für das C_{2v} -symmetrische $(\text{CH})_{12}$ -Trien **E**. Wir berichten hier über zwei unterschiedlich ergiebige Synthesewege für **1**, ausgehend vom bekannten COT-*p*-Benzochinon-Cycloaddukt **2** (COT = Cyclooctatetraen), und ersten Befunden zu seinen thermischen und photochemischen Umwandlungen in weitere $(\text{CH})_{14}$ -Isomere.



In Anlehnung an Synthesen von Hypostrophenen und C_{2v} -symmetrischen Homologen **D**^[2, 5, 6] bot sich als Ausgangsmaterial für das Cyclobuten-überbrückte Dien **1** das strukturanaloge Diketon **3** an. Verbindung **3** wird effizient durch intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition aus dem Tetracyclus **2** gewonnen, der bekanntermaßen in einer Diels-Alder-Reaktion aus COT und *p*-Benzochinon zugänglich ist (Literaturausbeute 25%^[7]); durch Verbesserung der Reaktionsbedingungen der [4+2]-Cycloaddition auf Ausbeuten um 65–70% (Bombenrohr, THF, 24 h/125 °C oder Diglyme, 24 h/140 °C) gelang es, die wertvolle Dienkomponente befriedigend zu nutzen. Anders als die bekannten Synthesewege zu Dienen vom Typ **D** – die meist eine säurekatalysierte Gerüstisomerisierung unter Beteiligung des photochemisch erzeugten Vierrings als Reaktionsschritt enthalten^[2, 6] – erforderte die Reaktivität der Cyclobuteneinheit eine abgewandelte Strategie. Als primäres Zielprodukt empfahl sich hier das *exo,exo*-Diiodid **8**, das durch nucleophile Substitution aus geeigneten Vorstufen synthetisierbar und für eine 1,4-Eliminierung zu **1** brauchbar schien.

Während die Reduktion des Diketons **3** mit NaBH_4 auf der Stufe des Halbacetals **4** haltmacht, wird **3** mit LiAlH_4 glatt bis zum schwerlöslichen Diol **5** reduziert (70%,

Synthese und Umwandlungen von neuen $(\text{CH})_{14}$ -Isomeren**

Von Wolf-Dieter Fessner* und Maria Rodriguez

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die homologen Reihen der $(\text{CH})_{2n}$ -Kohlenwasserstoffe – Valenzisomere von $[2n]\text{Annulenen}$ – sind nach wie vor Gegenstand vielfältigster Untersuchungen aufgrund ihrer theoretischen Bedeutung und ihrer ungewöhnlichen Neigung zu

[*] Dr. W.-D. Fessner, M. Rodriguez
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der BASF AG danken wir für eine Spende an Cyclooctatetraen.

