

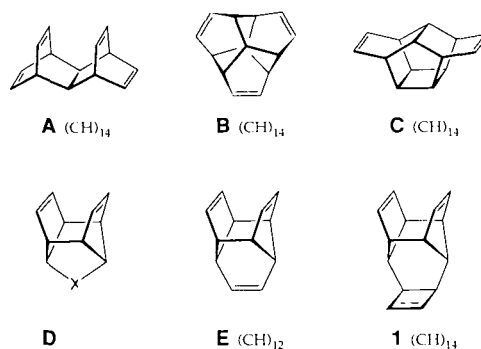
von PE-O-1s-Daten vorgenommen wird^[4], ist somit sehr kritisch zu bewerten. Dafür, daß Sauerstoffatome spektroskopisch inäquivalent sind, können auch unterschiedliche geometrische Umgebungen ursächlich sein, ohne daß unterschiedliche formale Oxidationsstufen vorliegen müssen.

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**

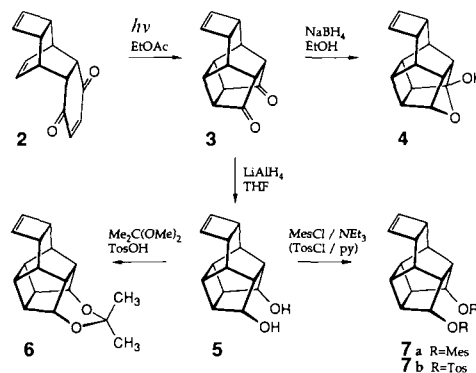
Von Wolf-Dieter Fessner* und Maria Rodriguez

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

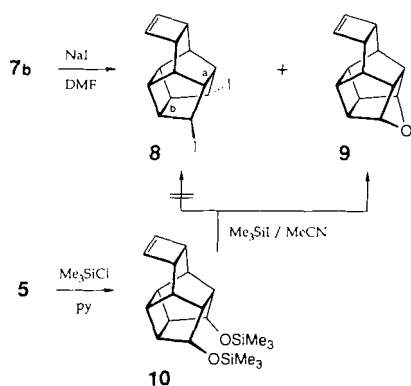
Die homologen Reihen der $(\text{CH})_{2n}$ -Kohlenwasserstoffe – Valenzisomere von $[2n]\text{Annulenen}$ – sind nach wie vor Gegenstand vielfältigster Untersuchungen aufgrund ihrer theoretischen Bedeutung und ihrer ungewöhnlichen Neigung zu

[*] 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.

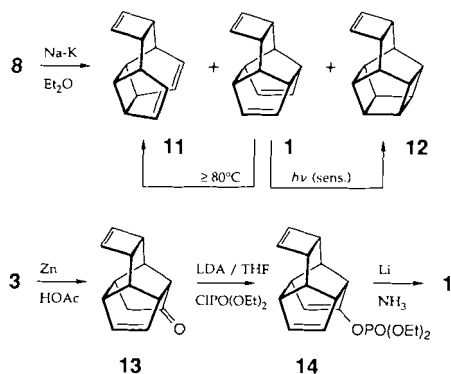


Fp = 202 °C). Die aufgrund der Einfachheit der NMR-Spektren und der Kopplungsmuster erwartete Symmetrie und *endo,endo*-Konfiguration der Alkoholfunktionen von **5** wurde durch Überführung in das Acetal **6** (76 %, Fp = 108 °C) gesichert. Da sich der aus **5** hergestellte Bis-(mesyl)ester **7a** (91 %, Fp = 102 °C, Mes = Mesyl) als zersetzlich erwies, setzten wir das lagerbare Bistosylat **7b** (86 %, Fp = 134 °C) zur Reaktion mit NaI ein. Die Aufarbeitung lieferte als Nebenprodukt das gesuchte invers konfigurierte **8** (18 %, Fp = 156 °C), als Hauptprodukt den Ether **9** (36 %, Fp = 92 °C), dessen Bildung durch konkurrierenden Angriff des Nucleophils am Sulfonat und nachfolgende intramolekulare Substitution plausibel ist. Beim Versuch, das Diiodid **8** aus dem Bis(silyl)ether **10** durch Einwirkung von Iodtrimethylsilan herzustellen, wurde stattdessen ausschließlich **9** isoliert (65 %), was einerseits auf sterische Hinderung, andererseits auf anchimere Stabilisierung elektrophiler Zwischenstufen zurückgeführt werden muß.



Nach der Reaktion von **8** mit Na/K-Legierung in Ether zeigte das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts Signale olefinischer Verbindungen. Die Trennung der Komponenten gelang durch Chromatographie an AgNO₃-imprägniertem Aluminiumoxid mit Pentan/Ethergemischen in den Heptacyclus **12** (9 %) sowie die Triene **11** (5 %) und **1** (74 %, Fp = 88 °C)^[8]. Das Verhältnis der Triene, auf konkurrierende 1,4-Spaltung der dazu jeweils vergleichbar günstig ausgerichteten Relaisbindungen a und b zurückzuführen, ist als Ausdruck der relativen Bindungsspannung zu werten. Demgegenüber ist die Bildung eines Pentaprismanhomologen **12** präzedenzlos^[5]; über den Charakter des homo- oder heterolytischen Anstoßes zur transanularen Verknüpfung kann nur spekuliert werden.

Die unbefriedigende Gesamtausbeute an **1** und der Aufwand bei dessen chromatographischer Isolierung ließ uns nach einer Alternativsynthese suchen. In der Tat bildet das Diketon **3** bei Zn/HOAc-Einwirkung^[2, 9] überraschend glatt



das Enon **13** (59 %, Fp = 87 °C^[8]; daneben 27 % **4**), ohne daß die Cyclobuteneinheit angegriffen wird. Veresterung des korrespondierenden Enolats zum Phosphat **14** (91 %, Öl) und darauffolgende Reduktion mit Lithium in Ammoniak liefern einheitliches Trien **1** (75 %) in ökonomischer Gesamtausbeute.

Bemerkenswert und zudem strukturbeweisend sind die Reaktionen von **1**: Triplett-sensibilisierte Photolyse (Aceton, Hg-Mitteldrucklampe, Duranfilter) bewirkt die für Diene **D** typische [2 + 2]-Cycloaddition zu **12**, während das Erwärmen in Lösung auf ≥ 80 °C eine quantitative, regiospezifische [3,3]-Verschiebung zu **11** induziert. In den ¹H-NMR-Spektren findet sich kein Hinweis auf eine Gleichgewichtsbeteiligung des Isomers **15** (≤ 1 %, Abb. 1). Hingegen verliefen Versuche zur thermischen Isomerisierung des Enolats von **13** oder des Enolesters **14** uneinheitlich unter vorwiegend unspezifischer Zersetzung.

Die ausschließliche Bildung des *anti*-Isomers **11** ist in Einklang mit Kraftfeldrechnungen, die für das *syn*-Isomer **15** (beides höher homologe, ungesättigte Tris-[3.3.2]- σ -homo-benzole^[10]) aus Gründen sterischer Kompression und ungünstiger Torsionswechselwirkungen (Abb. 1) eine um ca. 8 kcal mol⁻¹ höhere Energie abschätzen. Demgegenüber

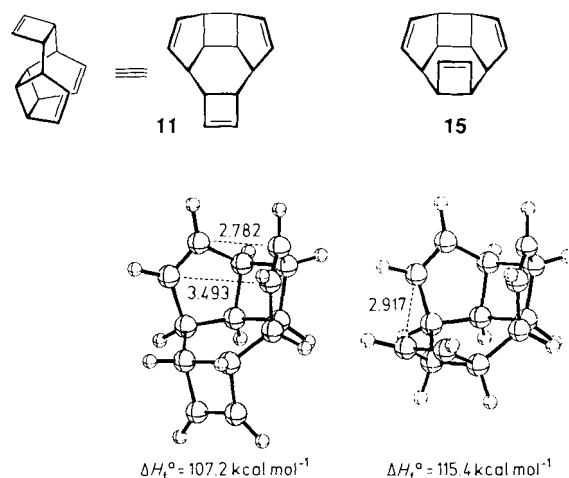


Abb. 1. Vergleich der berechneten Minimumgeometrien der potentiellen Cope-Isomere von **1**; Bildungsenthalpien und intramolekulare Distanzen nach MM2-Kraftfeldrechnungen [11].

wird jedoch die Bildungsenthalpie des experimentell instabilen Strukturisomers **1** ($d_{\pi-\pi}$ = 2.651 Å) jedoch überraschend hoch unterschätzt (knapp 0.8 kcal mol⁻¹ niedriger als **11**)^[11], unter anderem eine Folge der von der Methode (MM2) vernachlässigten destabilisierenden π - π -Wechselwirkungen.

Eingegangen am 14. Januar 1991 [Z 4383]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1, 134208-60-9; **2**, 86471-43-4; **3**, 3037-86-3; **4**, 134208-61-0; **5**, 134208-62-1; **6**, 134208-63-2; **7a**, 134208-64-3; **7b**, 134208-70-1; **8**, 134208-65-4; **9**, 134208-66-5; **10**, 134208-67-6; **11**, 134208-68-7; **12**, 134237-88-0; **13**, 134208-69-8; **14**, 134237-89-1.

- [1] a) J.-P. Melder, F. Wahl, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chimia* **41** (1987) 426–428; b) H. Prinzbach, G. Sedelmeier, H.-D. Martin, *Angew. Chem.* **89** (1977) 111–112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 103–104.
[2] a) W.-D. Fessner, G. Sedelmeier, L. Knothe, H. Prinzbach, G. Rihs, Z.-z. Yang, B. Kovac, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 1816–1842; b) G. Sedelmeier, H. Prinzbach, H.-D. Martin, *Chimia* **33** (1979) 329–332, zit. Lit.

- [3] a) W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Tetrahedron* 42 (1986) 1797–1803; b) H. Müller, J.-P. Melder, W.-D. Fessner, D. Hunkler, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1140–1143; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1103–1106.
- [4] G. Sedelmeier, W.-D. Fessner, R. Pinkos, C. Grund, B. A. R. C. Murty, D. Hunkler, G. Rihs, H. Fritz, C. Krüger, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3442–3472.
- [5] G. R. Underwood, B. Ramamoorthy, *Chem. Commun.* 1970, 12–13; Erratum: *ibid.* 1971, 600.
- [6] a) E. C. Smith, J. C. Barborak, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1433–1437; b) A. P. Marchand, T.-C. Chou, J. D. Ekstrand, D. van der Helm, *ibid.* 41 (1976) 1438–1444; c) P. E. Eaton, L. Cassar, R. A. Hudson, D. R. Hwang, *ibid.* 41 (1976) 1445–1448; d) D. C. Dong, J. T. Edward, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 1324–1326.
- [7] J. C. Barborak, D. Khoury, W. F. Maier, P. von R. Schleyer, E. C. Smith, W. F. Smith, C. Wyrick, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 4761–4766.
- [8] Ausgewählte ^1H -NMR-Daten (250 MHz, CDCl_3): Pentacyclo[6.6.0.0^{2,12}.0^{3,6}.0^{7,11}]tetradeca-4,9,13-trien 1: δ = 2.19 (m, 2H), 2.25 (m, 2H), 2.64 (m, 2H), 2.99 (m, 2H), 6.07 (dd, 2H), 6.16 (dd, 2H), 6.32 (s, 2H). – (1 α ,2 α ,3 α ,6 α ,7 β ,10 β ,11 α ,14 α)-Pentacyclo[9.3.0.0^{2,6}.0^{3,14}.0^{7,10}]tetradeca-4,8,12-trien 11: δ = 2.94 (m, 4H), 3.14 (s, 2H), 4.65 (m, 2H), 5.32 (d, 2H), 5.71 (d, 2H), 6.05 (s, 2H). – Heptacyclo[6.6.0.0^{2,7}.0^{3,6}.0^{4,14}.0^{5,9}.0^{10,13}]tetradec-11-en 12: δ = 2.01 (m, 2H), 2.78–2.90 (m, 6H), 3.03 (m, 2H), 3.10 (m, 2H), 6.30 (s, 2H). – (\pm)-anti-Pentacyclo[6.6.0.0^{2,12}.0^{3,6}.0^{7,11}]tetradeca-4,13-dien-9-on 13: δ = 1.92 (dd, 1H), 2.11 (d, 1H), 2.24–2.37 (m, 2H), 2.46 (m, 3H), 2.66 (m, 1H), 2.97 (m, 2H), 6.17 (m, 1H), 6.31 (m, 1H), 6.36 (s, 2H).
- [9] E. Wenkert, J. E. Yoder, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 2986–2989.
- [10] M. Maas, M. Lutterbeck, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2143–2146.
- [11] Da dieser Trend für diverse Strukturvarianten des Typs **D** persistiert, läßt die Größenordnung des Fehlers ($\geq 5 \text{ kcal mol}^{-1}$) auch auf eine unbefriedigend balancierte Parametrisierung des MM2-Kraftfeldes (N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8127–8134) für Cyclopenten-Verbindungen schließen. W.-D. Fessner, W. R. Roth, unveröffentlichte Ergebnisse.

Oxidation von Alkanen durch $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$ in der Gasphase – zur Rolle der Fe-Oxidationsstufe bei C-H-Aktivierungen **

Von Detlef Schröder und Helmut Schwarz *

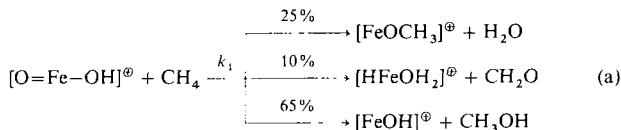
Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Trotz aller Fortschritte ist unser Verständnis der mechanistischen Details der Metall-vermittelten Funktionalisierung nichtaktivierter C-H-Bindungen^[1] bestenfalls rudimentär. Teilweise konnte man bei diesen Reaktionen die Wirkungsweisen von Eisenkomplexen aufklären: sowohl bei enzymatischen als auch enzymfreien Prozessen liegen hochvalente ionische Eisenoxide im Reaktionszentrum vor^[1, 2]. Über die genaue Oxidationsstufe von Eisen sowie die exakte Zusammensetzung der aktiven Zentren wird allerdings noch spekuliert.

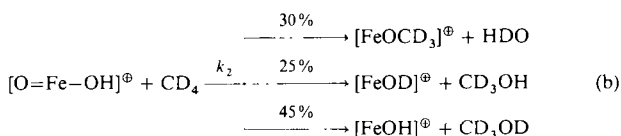
Eine Kontrolle der Stöchiometrie und der Oxidationsstufen der Metalloxeide ist bei Experimenten in der Gasphase gewährleistet; dabei werden massenselektierte Kationen von Metalloxiden wohldefinierter Zusammensetzung mit organischen Substraten zur Reaktion gebracht. Mit dieser Methode gelang es kürzlich, die Details der Aktivierung von CH_4 ^[3] und C_2H_6 ^[4] sowie die Mechanismen der Dehydrierung von Alkanonen^[5] durch nacktes FeO^{\oplus} aufzuklären. Wir berichten hier über Reaktionen von $[\text{O}=\text{Fe}-\text{OH}]^{\oplus}$ (formal ein Fe^{IV} -oxid) mit ausgewählten Alkanen unter den Be-

dingungen der Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz (FTICR)^[6, 7].

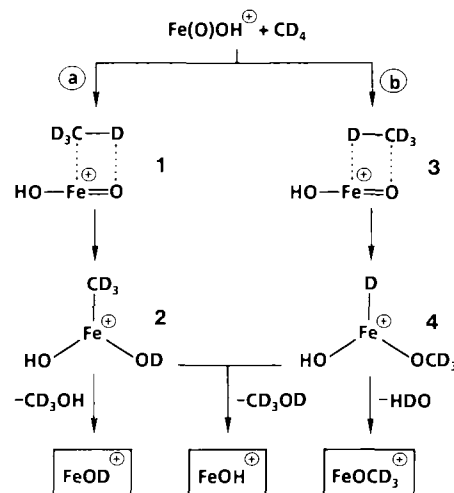
Im System $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}/\text{CH}_4$ laufen die in Gleichung (a) beschriebenen Prozesse ab^[14]. Bemerkenswert sind zwei Befunde: 1) Die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Gesamtreaktion ist mit ca. $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pro Molekül nur etwa halb so groß wie die der Reaktion von FeO^{\oplus} mit CH_4 ^[3]. 2) Der 12e-Komplex $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$ liefert ausschließlich Closed-Shell-Neutralkomplexe (H_2O , CH_2O und CH_3OH). Bei der Fe^{III} -Verbindung FeO^{\oplus} , einem 11e-Komplex, dominiert hingegen die H^{\cdot} -Abstraktion (Erzeugung von CH_3^{\cdot})^[3].



Einblick in den Mechanismus gestattet die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$ mit CD_4 , [Gl. (b)]^[15]; k_2 beträgt ein Zehntel



von k_1 . Der Intensitätsunterschied bei der Erzeugung von $[\text{FeOD}]^{\oplus}$ oder $[\text{FeOH}]^{\oplus}$ ist nicht allein durch einen Isotopeneffekt erklärbar, da in beiden Fällen eine C-D-Bindung gespalten werden muß. Alle Befunde lassen sich aber durch Schema 1 beschreiben: Route ② kann zwar aufgrund der



Schema 1. Mechanismus der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$ mit CD_4 .

Symmetrie von **2** die Entstehung von $[\text{FeOH}]^{\oplus}$ und $[\text{FeOD}]^{\oplus}$ erklären, nicht aber den spezifischen Verlust von HDO. Letzterer erfolgt vermutlich aus **4** (Weg ⑤) in Konkurrenz mit der reduktiven Abspaltung von CD_3OD . Vernachlässigt man kinetische Isotopeneffekte, dann folgt aus dem in Gleichung (b) beschriebenen Prozentverhältnis, daß ② und ⑤ nahezu gleich wahrscheinlich sind.

Im System $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}/\text{C}_2\text{H}_6$ dominieren die Abspaltung von C_2H_4 (50%) und die Erzeugung von $[\text{FeOH}]^{\oplus}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (45%); die Abspaltung von H_2O (5%) ist eine Nebenreak-

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. D. Schröder
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung gefördert. Den Kollegen *Sir D. H. R. Barton* (College Station), *H. Vorbrüggen* (Berlin) und *M. H. Zenk* (München) danken wir für Literaturhinweise.