

- [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. Sедельмайер, 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. Khouri, W. F. Maier, P. von R. Schleyer, E. C. Smith, W. F. Smith, C. Wyrick, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 4761–4766.
  - [8] Ausgewählte  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Pentacyclo-[6.6.0 $^{2,12}$ .0 $^{3,6}$ .0 $^{7,11}$ ]tetradeca-4,9,13-trien 1:  $\delta$  = 2.19 (m, 2 H), 2.25 (m, 2 H), 2.64 (m, 2 H), 2.99 (m, 2 H), 6.07 (dd, 2 H), 6.16 (dd, 2 H), 6.32 (s, 2 H). – (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,10 $\beta$ ,11 $\alpha$ ,14 $\alpha$ )-Pentacyclo[9.3.0 $^{2,6}$ .0 $^{3,14}$ .0 $^{7,10}$ ]tetradeca-4,8,12-trien 11:  $\delta$  = 2.94 (m, 4 H), 3.14 (s, 2 H), 4.65 (m, 2 H), 5.32 (d, 2 H), 5.71 (d, 2 H), 6.05 (s, 2 H). – Heptacyclo[6.6.0 $^{2,7}$ .0 $^{3,6}$ .0 $^{4,14}$ .0 $^{5,9}$ .0 $^{10,13}$ ]tetradeca-11-en 12:  $\delta$  = 2.01 (m, 2 H), 2.78–2.90 (m, 6 H), 3.03 (m, 2 H), 3.10 (m, 2 H), 6.30 (s, 2 H). – ( $\pm$ )-anti-Pentacyclo[6.6.0 $^{2,12}$ .0 $^{3,6}$ .0 $^{7,11}$ ]tetradeca-4,13-dien-9-on 13:  $\delta$  = 1.92 (dd, 1 H), 2.11 (d, 1 H), 2.24–2.37 (m, 2 H), 2.46 (m, 3 H), 2.66 (m, 1 H), 2.97 (m, 2 H), 6.17 (m, 1 H), 6.31 (m, 1 H), 6.36 (s, 2 H).
  - [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<sup>[1]</sup> 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<sup>[1, 2]</sup>. Über die genaue Oxidationsstufe von Eisen sowie die exakte Zusammensetzung der aktiven Zentren wird allerdings noch spekuliert.

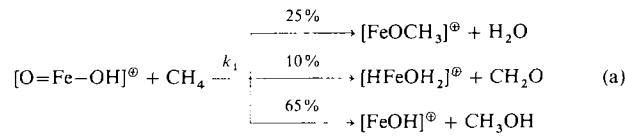
Eine Kontrolle der Stöchiometrie und der Oxidationsstufen der Metalloxide ist bei Experimenten in der Gasphase gewährleistet; dabei werden massenselektierte Kationen von Metalloxiden wohldefinierter Zusammensetzung mit organischen Substraten zur Reaktion gebracht. Mit dieser Methode gelang es kürzlich, die Details der Aktivierung von  $\text{CH}_4^{[3]}$  und  $\text{C}_2\text{H}_6^{[4]}$  sowie die Mechanismen der Dehydrierung von Alkanonen<sup>[5]</sup> durch nacktes  $\text{FeO}^\oplus$  aufzuklären. Wir berichten hier über Reaktionen von  $[\text{O}=\text{Fe}=\text{OH}]^\oplus$  (formal ein  $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-oxid}$ ) mit ausgewählten Alkanen unter den Be-

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

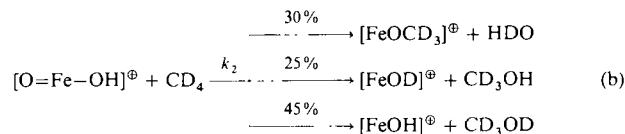
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung gefördert. Den Kollegen Sir D. H. R. Barton (College Station), H. Vorbrüggen (Berlin) und M. H. Zenk (München) danken wir für Literaturhinweise.

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

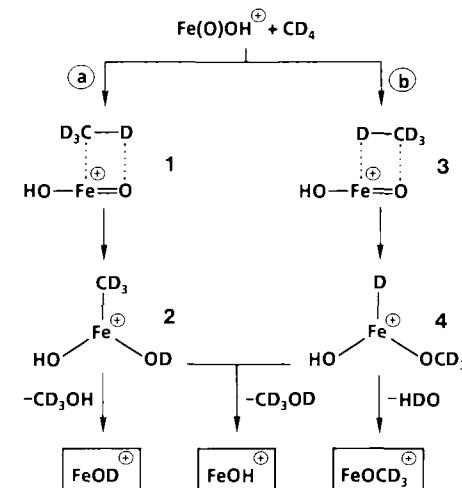
Im System  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}/\text{CH}_4$  laufen die in Gleichung (a) beschriebenen Prozesse ab<sup>[14]</sup>. Bemerkenswert sind zwei Befunde: 1) Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  der Gesamtreaktion ist mit ca.  $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  pro Molekül nur etwa halb so groß wie die der Reaktion von  $\text{FeO}^{\oplus}$  mit  $\text{CH}_4$ <sup>[3]</sup>. 2) Der 12e-Komplex  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$  liefert ausschließlich Closed-Shell-Neutralmoleküle ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Bei der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verbindung  $\text{FeO}^{\oplus}$ , einem 11e-Komplex, dominiert hingegen die  $\text{H}^{\oplus}$ -Abstraktion (Erzeugung von  $\text{CH}_3$ )<sup>[3]</sup>.



Einblick in den Mechanismus gestattet die Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$  mit  $\text{CD}_4$ , [Gl. (b)]<sup>[15]</sup>;  $k$ , 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 ④ kann zwar aufgrund der

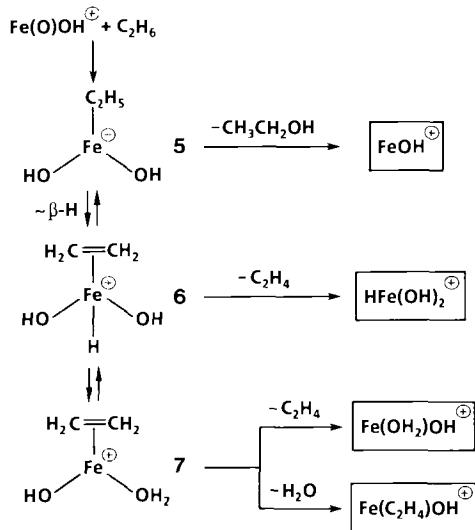


Schema 1 Mechanismus der Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OHL}]^+$  mit  $\text{CD}_3^+$ .

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  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Vernachlässigt man kinetische Isotopeneffekte, dann folgt aus dem in Gleichung (b) beschriebenen Prozentverhältnis, daß ④ und ⑤ nahezu gleich wahrscheinlich sind.

Im System  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  dominieren die Abspaltung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  (50%) und die Erzeugung von  $[\text{FeOH}]^{\oplus}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (45%); die Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  (5%) ist eine Nebenreaktion.

tion (Schema 2). Einblick in den Reaktionsverlauf der beiden Hauptprozesse liefert die Untersuchung mit  $\text{CH}_3\text{CD}_3$ . Hier wird an Stelle von Ethen sowohl  $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$  als auch  $\text{C}_2\text{HD}_3$  (2:3:1) abgespalten, woraus wir schließen, daß der  $\beta$ -Wasserstoff-Transfer reversibel sein muß<sup>[16]</sup>. Ob die Abspaltung von Ethen aus **6** oder **7** erfolgt, kann derzeit nicht entschieden werden. Verbindung **7** ist vermutlich die Vor-



Schema 2. Mechanismus der Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$  mit  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

stufe für die Dehydratisierung. Die Produktverteilung  $[\text{FeOH}]^{\oplus}/[\text{FeOD}]^{\oplus}$  (8:1) bei der Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$  mit  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  gestattet es, den Isotopeneffekt bei der Erzeugung von **5** abzuschätzen. Wenn bei der reduktiven Eliminierung von  $\text{ROD}$  oder  $\text{ROH}$  ( $\text{R} = \text{Ethyl}$ ) kein sekundärer Isotopeneffekt auftritt, erhält man für die oxidative Addition der C-H- bzw. C-D-Bindung einen Wert von  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 3.5$ <sup>[17]</sup>.

Um die Reaktivität von  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$  mit höheren Alkanen zu untersuchen, wurden Reaktionen mit *n*-Butan und Isobutan durchgeführt (Schema 3). Neben den bei der Reak-

Ion	Neutralmolekül	Produktverteilung [%]	
		<i>n</i> -Butan	Isobutan
$[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus} + \text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7)^{\oplus}$	2 $\text{H}_2\text{O}$	10 15
	$\text{HFe}(\text{OH})_2^{\oplus}$	$\text{C}_4\text{H}_8$	30 25
	$\text{FeOH}^{\oplus}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	20 30
	$\text{C}_4\text{H}_9^{\oplus}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	25 20
	$\text{C}_3\text{H}_5^{\oplus}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{CH}_4$	15 10

Schema 3. Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$  mit *n*-Butan und Isobutan.

tion mit Ethan bereits beobachteten Prozessen wird hier erstmals eine doppelte Dehydratisierung wie auch ein Hydrid-Transfer zum Eisenoxid (Erzeugung von  $\text{C}_4\text{H}_9^{\oplus}$  und  $\text{C}_3\text{H}_5^{\oplus}$ ) beobachtet.

Die Chemie von  $\text{FeO}^{\oplus}$ <sup>[3]</sup> und von  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$  mit einfachen Alkanen ist somit recht verschieden:  $\text{FeO}^{\oplus}$  ist nicht nur deutlich reaktiver als  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$ , sondern auch die Produktverteilung unterscheidet sich, denn für das  $\text{Fe}^{IV}$ -Oxid werden keine Produkte detektiert, die radikalischer Natur sind. Dieses Ergebnis ist möglicherweise für das Verständnis

der Mechanismen Enzym-vermittelter Oxygenierungen nicht ohne Bedeutung.

Eingegangen am 18. Januar,  
veränderte Fassung am 26. Februar 1991 [Z 4394]

CAS-Registry-Nummern:

$[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$ , 134180-34-0;  $\text{CH}_4$ , 74-82-8;  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 74-84-0; *n*-Butan, 106-97-8; Isobutan, 75-28-5;  $\text{D}_2$ , 7782-39-0.

- [1] a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi: *Metal-Catalysed Oxidation of Organic Compounds*, Academic, New York 1981; b) A. E. Shilov: *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Boston 1984; c) H. D. Gesser, N. R. Hunter, C. B. Prakush, *Chem. Rev.* 85 (1985) 235; d) C. L. Hill: *Activation and Functionalization of Alkanes*, Wiley, New York 1989; e) siehe auch Themenheft von *New J. Chem.* 13 (1989) (Oktober/November); f) J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Lieberman, A. Greenberg (Hrsg.): *Selective Hydrocarbon Activation. Principles and Progress*, VCH Publishers, New York 1990; g) D. H. R. Barton, *Aldrichimica Acta* 23 (1990) 3, bezeichnet das Problem als „the search for the chemists' Holy Grail“.
- [2] Ausgewählte Literatur: a) V. Ullrich, *Top. Curr. Chem.* 83 (1979) 67; b) F. P. Guengerich, T. L. Macdonald, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 9; c) G. M. Whitesides, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* 97 (1985) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 617; d) P. R. Ortiz de Montellano (Hrsg.): *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum, New York 1986; e) B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1986, 578; f) P. A. Frey, *Chem. Rev.* 90 (1990) 1343; g) D. H. R. Barton, E. Csuhai, D. Doller, N. Ozbalik, G. Baloine, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 87 (1990) 3401; h) J. E. Baldwin, M. Bradley, *Chem. Rev.* 90 (1990) 1079; i) D. Mansay, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 741; j) R. A. Leising, B. A. Brennan, L. Que, Jr., B. G. Fox, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3988, zit. Lit.
- [3] a) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1433; b) H. Schwarz, *ibid.* 103 (1991) 837 bzw. 30 (1991) 820.
- [4] a) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1431; b) T. C. Jackson, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1252; c) M. M. Kappes, R. H. Staley, *ibid.* 103 (1981) 1286.
- [5] D. Schröder, K. Eller, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* 73 (1990) 380.
- [6] Für andere Beispiele von Gasphasenreaktionen von Kohlenwasserstoffen mit hochvalenten, ionischen Metallociden wie  $[\text{ClCrO}_4]^{\oplus}$  oder  $\text{OsO}_x^{\oplus}$  ( $x = 0 - 4$ ) siehe a) D. M. Walba, C. H. DePuy, J. J. Grabowski, V. M. Bierbaum, *Organometallics* 3 (1984) 498; b) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 75.
- [7] Bedingungen: In der externen Ionenquelle eines Spectrospin-CMS-47X-Massenspektrometers[8] werden  $\text{Fe}^{\oplus}$ -Ionen aus einem Stahltarget mittels eines Nd-YAG-Lasers (Spectron Systems,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) durch Laserdesorption/-ionisation erzeugt[9]. Die Metall-Ionen werden mit einem System elektrischer Potentiale und Linsen zur eigentlichen ICR-Zelle transferiert. Nach Abbremsen werden sie im magnetischen Feld eines supraleitenden Magneten (Oxford Instruments) gespeichert (maximale Feldstärke 7.0 T). Das Isotop  $^{56}\text{Fe}^{\oplus}$ , wie auch alle übrigen in den zu beschreibenden Reaktionsprozessen auftretenden Ionen, werden durch FERET[10] isoliert und mit  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{FeO}^{\oplus}$  umgesetzt<sup>[4c, 11]</sup>. Da diese Reaktion stark exotherm ist ( $1.8 \text{ eV}$ )<sup>[12]</sup>, entstehen angeregte Produkte, die durch Stöße mit der Umgebung (Argon) gequenched werden.  $\text{FeO}^{\oplus}$  wird isoliert und nach [3] mit  $\text{CH}_4$  zu  $\text{FeOH}^{\oplus}$  umgesetzt. Letzteres wird nach erneuter Isolierung mit  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$  oxidiert. Um für die Reaktion mit Alkanen genügend  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$  zu erzeugen, wird die Sequenz  $\text{Fe}^{\oplus} \rightarrow \text{FeO}^{\oplus} \rightarrow [\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$  unter Verzicht auf Isolation der Intermediate insgesamt zweimal durchgeführt. Die Gesamtzykluszeit (einschließlich Reaktion mit den Substraten und Detektion der Produkte) beträgt ca. 20 s. Diese Pulssequenz ließ sich nur realisieren, indem insgesamt vier Ventile eingesetzt wurden: Pulsventil 1 zur Injektion von  $\text{N}_2\text{O}$  ( $p \approx 10^{-5} \text{ mbar}$ ), Pulsventil 2 zur Injektion von  $\text{CH}_4$  (Erzeugung von  $\text{FeOH}^{\oplus}$ ) mit  $\rho_{\text{max}} \approx 5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ , Leckventil 1 Einlaß von Argon zur Thermalisierung der Ionen oder für CID-Experimente (CID = Collision Induced Dissociation,  $\rho_{\text{max}} = 2 - 4 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ ), Leckventil 2 dient zur Zufuhr der Alkanen, die mit  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$  reagieren ( $\rho = 0.5 - 5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ ). Von den drei denkbaren Konnektivitäten für  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}$  ( $[\text{O}=\text{Fe}-\text{OH}]^{\oplus}$ ,  $[\text{O}=\text{Fe}(\text{O})\text{H}]^{\oplus}$  und  $[\text{FeOOH}]^{\oplus}$ ) kommt nach CID-Experimenten und H/D-Austauschreaktion mit  $\text{D}_2\text{O}$  nur  $[\text{O}=\text{FeOH}]^{\oplus}$  in Frage. Unter CID erhalten wir die Ionen  $[\text{Fe}(\text{O})\text{H}]^{\oplus}$  (35%),  $\text{FeO}^{\oplus}$  (30%) und  $\text{Fe}^{\oplus}$  (35%); Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$  liefert  $[\text{FeOD}]^{\oplus}$ [13].
- [8] Detaillierte Beschreibung: a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* 93 (1989) 243; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 621.
- [9] a) B. S. Freiser, *Talanta* 32 (1985) 697; b) *Anal. Chim. Acta* 178 (1985) 137.
- [10] R. A. Forbes, F. H. Laukien, J. Wronka, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 83 (1988) 23.
- [11] M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 942.
- [12] S. K. Loh, E. R. Fisher, L. Lian, R. H. Schultz, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3159.

- [13] Zur Charakterisierung von  $M-H^{\oplus}$  ( $M = \text{Übergangsmetall}$ ) und  $[M-OH]^{\oplus}$ -Ionen siehe auch a) T. J. Carlin, L. Sallans, C. J. Cassady, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6320; b) L. F. Halle, F. S. Klein, J. L. Beauchamp, *ibid.* **106** (1984) 2543; c) C. J. Cassady, B. S. Freiser, *ibid.* **106** (1984) 6176; d) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *ibid.* **107** (1985) 72; e) C. J. Cassady, B. S. Freiser, *ibid.* **108** (1986) 5690.
- [14] Andere Prozesse, wie Ladungstransfer ( $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^{\oplus} + [\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]$ ) oder Hydridabstraktion ( $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^{\oplus} + [\text{Fe}(\text{OH})_2]$ ) finden nicht statt.
- [15] Der Verlust von Formaldehyd im System  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}/\text{CD}_4$  wird durch einen erheblichen Isotopeneffekt verlangsamt. Das durch Formaldehyd entstehende Produkt  $[\text{DFe}(\text{OHD})]^{\oplus}$  tauscht mit in der ICR-Zelle vorhandenem „Restwasser“ rasch seine Deuteriumatome aus; eine quantitative Beschreibung dieses Primärprozesses ist nicht möglich.
- [16] Das der Abspaltung von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$  entsprechende Signal ist für eine quantitative Auswertung zu schwach. Dies gilt auch für die Abspaltung von  $\text{D}_2\text{O}$  aus dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}/\text{CH}_3\text{CD}_3$ .  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HDO}$  entstehen im Verhältnis 1:1.
- [17] Dieser Wert beruht auf der Annahme, daß der für die Aktivierung von Methan (Schema 1) durchlaufene Weg  $\odot$  bei der Reaktion mit Ethan nicht zum Zuge kommt.

## Rekombination von Carbokation-Sulfinat-Ionenpaaren

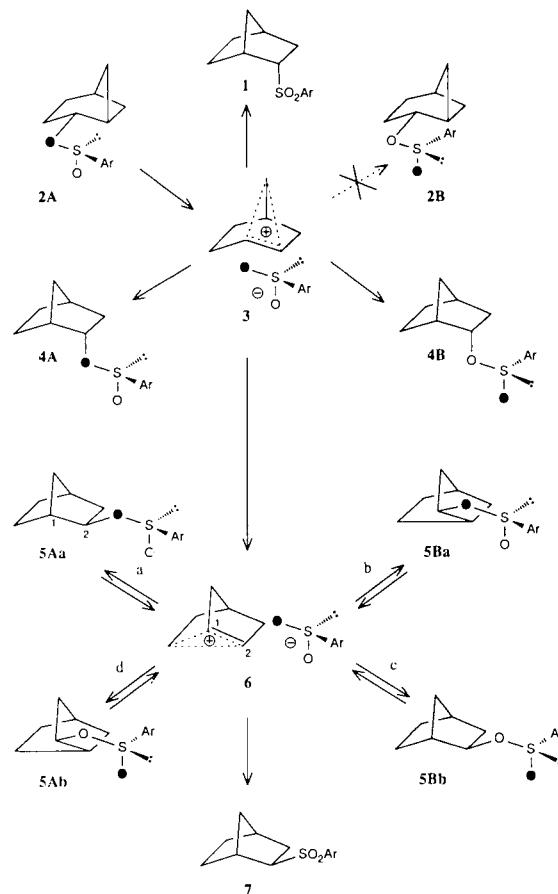
Von Wolfgang Kirmse\* und Ekkehard Herpers

Professor Horst Prinzhbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Untersuchung von Ionenpaaren gibt Einblick in die Nahordnung elektrisch geladener Moleküle<sup>[11]</sup>. Seit den grundlegenden Arbeiten Winsteins<sup>[12]</sup> zur Heterolyse von C-X-Bindungen wurde das Verhalten von Carbokationen in Ionenpaaren eingehend studiert. Als Gegenionen dienten dabei meist Carboxylate<sup>[3]</sup> und Sulfonate<sup>[14]</sup>. Sulfinate haben wenig Interesse gefunden, obwohl die Chiralität des Schwefels in Alkylsulfinate und der ambidente Charakter des Sulfinat-Ions zusätzliche Informationen verspricht. Die Umlagerung von Alkylsulfinate in Alkylsulfone ist bekannt<sup>[5, 6]</sup>, aber auf die Rekombination eines Carbokations mit einem Sauerstoff des Sulfinat-Ions gibt es unseres Wissens nur einen Hinweis: Fava et al. beobachteten, daß die Racemisierung von optisch aktivem Benzhydryl-*p*-toluolsulfonat mit der Umlagerung zum Sulfon konkurriert<sup>[17]</sup>. Wir haben die Chiralität des <sup>18</sup>O-markierten *p*-Toluolsulfonat-Ions genutzt, um derartige Prozesse genauer zu analysieren.

Wir betrachten zunächst ein System, in dem Dissoziation und Rekombination praktisch irreversibel erfolgen. Die Umsetzung von 2-Norpinanol (Bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol) mit *p*-Toluolsulfinylchlorid ergab ein Gemisch (1:1) der diastereomeren 2-Norpinyl-*p*-toluolsulfinate (**2A, B**, 95%), von denen eines durch Chromatographie rein zu erhalten war<sup>[8]</sup>. Erwärmen von **2A**<sup>[9]</sup> in Formamid (130 °C, 2 h) bewirkte Umlagerung zu *endo*-2-Norbornyl-*p*-toluolsulfon **1**<sup>[10]</sup> (10.6%), *endo*-2-Norbornyl-*p*-toluolsulfonat **4**<sup>[12]</sup> (zwei Diastereomere, 66.7 und 11.4%), *exo*-2-Norbornyl-*p*-toluolsulfonat **5**<sup>[13]</sup> (zwei Diastereomere, 5.1 und 5.0%) und *exo*-2-Norbornyl-*p*-toluylsulfon **7**<sup>[14]</sup> (1.2%). Die analoge Umlagerung von 2-Norpinylsulfonaten und -carboxylaten in 2-Norbornyldeivate ist bekannt<sup>[15]</sup>. Dabei entsteht zunächst das Norbornyl-Kation **3**, das mit Nucleophilen an C-2 zu den weniger gespannten *endo*-2-Norbornylprodukten **4** reagiert. Hiermit konkurriert die Umlagerung von **3** in das 2-Norbornyl-Kation **6**, aus dem die *exo*-2-Norbornylprodukte **5** hervorgehen (Schema 1).

Neben der Produktverteilung sind folgende Befunde wichtig: 1) Während der Umlagerung von **2A** tritt **2B** nicht auf. Die gegenseitige Umwandlung von **4A** und **4B** erfolgt bei 130 °C nicht, die von **5A** und **5B** sehr langsam. 2) Markierung des Estersauerstoffs von **2A** mit <sup>18</sup>O<sup>[16]</sup> führt zu folgender <sup>18</sup>O-Verteilung in den Produkten<sup>[17]</sup>: Im überwiegend (66.7%) gebildeten Diastereomer von **4** ist nur der Estersauerstoff markiert (**4A**). Das in kleinerer Menge (11.4%) entstehende Diastereomer hat <sup>18</sup>O nur als doppelt gebundenes Sauerstoffatom (**4B**). In beiden Diastereomeren von **5** ist <sup>18</sup>O gleichmäßig auf beide Sauerstofffunktionen verteilt<sup>[17]</sup>.



Schema 1. • = <sup>18</sup>O, Ar = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, a = <sup>18</sup>O → C-2, b = <sup>18</sup>O → C-1, c = <sup>18</sup>O → C-2, d = <sup>16</sup>O → C-1.

Hieraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1) Thermisch induzierte Inversion des Schwefels erfolgt unter den Reaktionsbedingungen weder in den *p*-Toluolsulfinsäure-estern noch im *p*-Toluolsulfonat-Ion. 2) Bei der Rekombination der Ionenpaare **3** und **6** wird der Sauerstoff des Sulfinat-Ions gegenüber dem Schwefel als Bindungspartner bevorzugt (**4:1** = 7.4; **5:7** = 8.4). Bei der Umlagerung **2** → **4** (das Anion bleibt auf der *endo*-Seite) kehrt das Carbokation bevorzugt an den Sauerstoff des *p*-Toluolsulfonat-Ions zurück, von dem es zuvor abdissoziierte (**4A:4B** = 5.9). 3) Bei der Umlagerung **2** → **5** (das Anion wandert auf die *exo*-Seite) erfolgt Rekombination an beiden O-Atomen des *p*-Toluolsulfonats sowie an C-1 und C-2 des 2-Norbornyl-Kations; wir finden gleiche Anteile von **5Aa**, **5Ab**, **5Ba** und **5Bb** (große Buchstaben bezeichnen Diastereomere, kleine Buchstaben Isotopomere, siehe Schema 1).

Auf dieser Grundlage wenden wir uns nun der reversiblen Dissoziation/Rekombination des *exo*-2-Norbornyl-*p*-toluol-

[\*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dipl.-Chem. E. Herpers  
Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität  
Universitätsstraße 150, W-4630 Bochum 1