

im NMR-Röhrchen ausschließlich das Endion **6** (Schritt h). Allerdings lagert sich, wie bereits bei der Desoxygenierung des Dioxetans **3** gezeigt wurde, das zu erwartende Furanepoxid **7** schon bei -100°C in das entsprechende Endion um.

Die Reaktion des Endions **6** mit Wasser (Schritt i) führte quantitativ zu dem labilen Diol **8**. Die ^{13}C -NMR-Signale bei $\delta = 76.2$ und 103.5 liegen im Bereich dessen, was für einen tertiären Alkohol bzw. für ein Halbacetal zu erwarten ist; diese Befunde deuten auf Unstimmigkeiten bei dem kürzlich postulierten Furanepoxid **9a**, für das eine fast gleiche chemische Verschiebung angegeben wurde^[5]. Innerhalb kurzer Zeit bei -20°C sowie beim Aufwärmen auf 20°C zersetzte sich das Diol **8** zu einem komplexen Produktgemisch. Versuche, **8** durch Tieftemperaturchromatographie (Kieselgel, -30°C) zu reinigen, schlugen aufgrund seiner Labilität fehl.

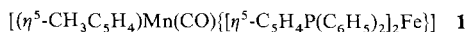
Es ist also erstmals gelungen, ein Furandioxetan zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Es wurde durch Kieselgel-katalysierte Isomerisierung des entsprechenden Furanendoperoxids hergestellt. Die Umlagerung des Furandioxetans in ein Spiroepoxid ist offensichtlich ein genereller Weg zu derartigen Spiroepoxiden, war aber bisher nicht beschrieben. Selektiv und quantitativ konnte das Spiroepoxid durch katalytische Mengen Et_4NBr aus dem Dioxetan erhalten werden. Der Mechanismus dieser in der Dioxetanchemie beispiellosen Reaktion verläuft wahrscheinlich über einen $\text{S}_\text{N}2$ -Angriff an der Peroxid-Bindung^[7].

Eingegangen am 22. August 1992 [Z 5527]

$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})(\text{dppfe})]$: Zwei Isomere mit unterschiedlichen Frequenzen der CO-Streckschwingung, die sich nur in der Rotationsstellung des Methylcyclopentadienyl-Liganden unterscheiden – Nachweis intramolekularer $\text{M}-\text{CO}\cdots\text{H}-\text{C}$ -Wechselwirkung**

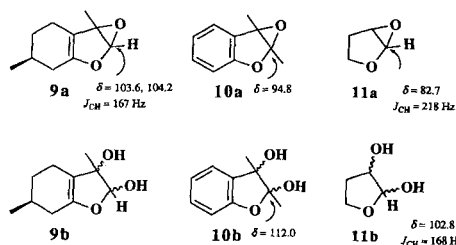
Von Satoru Onaka*, Hiroyuki Furuta und Shigeru Takagi

Die Bedeutung von $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen für die Steuerung molekularer und kristallchemischer Eigenschaften organischer Verbindungen wird allgemein anerkannt^[1–4]. Kürzlich wurde von Hirota und Nishio darauf hingewiesen, daß die intramolekulare Wechselwirkung von $\text{C}-\text{H}$ -Gruppen mit π -Elektronensystemen ein weiterer wichtiger Faktor ist, der die Konformationseinstellung in organischen Molekülen beeinflußt^[5,6]. Für Organometallverbindungen wurde unseres Wissens nur in wenigen Fällen eine $\text{C}-\text{H}\cdots\text{OC}-\text{M}$ -Wechselwirkung, sei es als $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung oder als Wechselwirkung zwischen $\text{C}-\text{H}$ und dem π -System von CO , vorgeschlagen^[7], obwohl es eine beträchtliche Anzahl von Verbindungen gibt, für die man annimmt, eine bestimmte Konformation werde aufgrund intramolekularer $\text{C}-\text{H}\cdots\text{OC}-\text{M}$ -Wechselwirkung eingefroren. Wir stellen hier ein zufällig gefundenes Beispiel vor, bei dem solch eine $\text{C}-\text{H}\cdots\text{OC}-\text{M}$ -Wechselwirkung für eine der Konformationen eines Carbonyl(methylcyclopentadienyl)mangankomplexes verantwortlich ist.



Die Titelverbindung **1**^[8,9] kristallisiert aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ in zwei unterschiedlichen Kristallformen mit geringfügig voneinander abweichenden Farben. Die beiden Isomere, das orangegelbe **1a** und das orangerote **1b**, entstehen annähernd im Verhältnis 1:1 und wurden unter einem Mikroskop mit einer Nadel getrennt. Die Nujolverreibung des orangegelben

- [1] W. Adam, L. Hadjipapoglou, T. Mosandl, C. R. Saha-Möller, D. Wild, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8005–8011.
 [2] a) H. H. Wasserman, A. Lieberles, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2086; b) J. P. LeRoux, J. J. Basselier, *C. R. Acad. Sci. Paris Sect. C* **1970**, *271*, 461–462; c) M. R. Iesce, F. Cermola, M. C. Graziano, G. Cimminiello, R. Scarpati, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 1855–1858; d) M. R. Iesce, M. C. Graziano, F. Cermola, R. Scarpati, *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1991**, 1061–1062.
 [3] a) K. Gollnick, A. Griesbeck, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2057–2068. b) E. L. Clennan, *ibid.* **1991**, *47*, 1343–1382.
 [4] E. Bisagni, R. Royer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 925–932.
 [5] S. Oishi, S. D. Nelson, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2744–2747. In dieser Veröffentlichung wird das Furanepoxid **9a** aufgrund von ^{13}C -NMR Daten postuliert. Die Reaktionsbedingungen widersprechen unseren Erfahrungen mit den relativ stabilen Benzofuranepoxiden **10a** [1] und sind ungewöhnlich für die Bildung derartig labiler Epoxide. Zudem weisen die spektroskopischen Daten eher auf das Diol **9b** hin. Dies wird durch den Vergleich der spektroskopischen Daten mit den Epoxid-Diol-Paaren **10a, b** [1] und **11a, b** [6c] offensichtlich. Wahrscheinlich wird Diol **9b** durch Hydrolyse des Endions, dem Umlagerungsprodukt des Epoxids **9a**, gebildet, da es schwer ist, wasserfreie Dioxiran-Lösungen zu erhalten.



- [6] a) P. W. Jennings, *J. Org. Chem.* **1989**, *53*, 5186–5188. b) B. M. Adger, C. Barrett, J. Brennan, M. Anthony, M. C. Kervey, R. W. Murray, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1061–1062; c) S. W. Baertschi, K. D. Raney, M. P. Stone, T. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7929–7931.
 [7] W. Adam, M. Heil, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5591–5598.

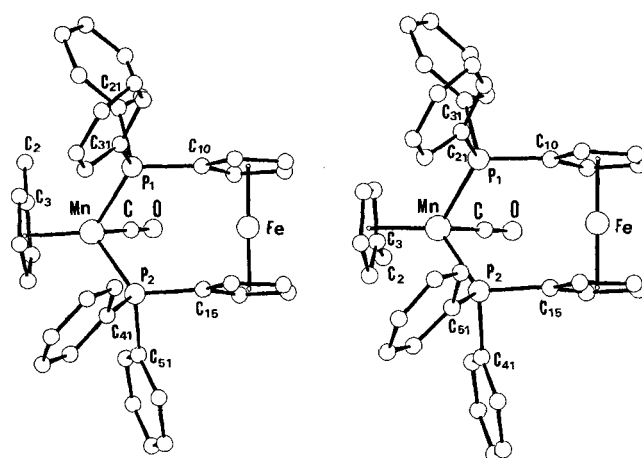


Abb. 1. Links: Molekülstruktur von **1a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Mn-P1 2.2274(9), Mn-P2 2.2096(8), Mn-C 1.741(3), C-O 1.172(4), C2-C3 1.502(5), Mn-C3 2.161(3), Mn-C4 2.125(4), Mn-C5 2.124(4), Mn-C6 2.156(3), Mn-C7 2.160(3). Rechts: Molekülstruktur von **1b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Mn-P1 2.216(2), Mn-P2 2.208(2), Mn-C 1.754(7), C-O 1.169(9), C2-C3 1.50(1), Mn-C3 2.151(8), Mn-C4 2.151(8), Mn-C5 2.154(9), Mn-C6 2.147(9), Mn-C7 2.128(8).

[*] Prof. Dr. S. Onaka, H. Furuta, Dr. S. Takagi
 Department of Chemistry, Nagoya Institute of Technology
 Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466 (Japan)

[**] dppfe = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen.

Isomers **1a** zeigt eine starke ν_{CO} -Bande bei 1835 cm^{-1} , während das orangefarbene Isomer **1b**, ebenfalls als Nujolverreibung, diese Absorption bei 1810 cm^{-1} aufweist. Die Molekülstrukturen von **1a** und **1b** zeigt Abbildung 1, Projektionen der $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})\text{P}_2$ -Einheit dieser Moleküle entlang der Achse durch das Manganatom und den Mittelpunkt des Methylcyclopentadienylrings gibt Abbildung 2 wieder, und Abbildung 3 zeigt diese Gruppe in **1b** von der Seite^[10]. Isomer **1a** nimmt die gestaffelte Konformation ein,

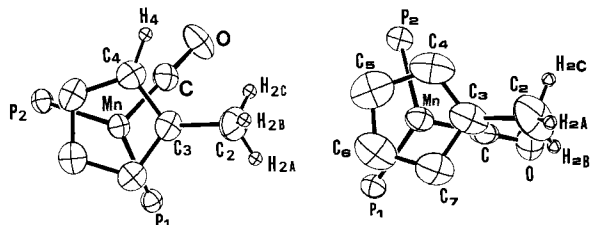


Abb. 2. Konformationen von **1a** (links) und **1b** (rechts) im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å]: $\text{C} \cdots \text{H}_{2\text{C}}$ 3.06(3), $\text{O} \cdots \text{H}_{2\text{C}}$ 3.22(3), $\text{O} \cdots \text{H}_4$ 3.18(3) (**1a**) und $\text{C} \cdots \text{H}_{2\text{B}}$ 2.75(9), $\text{O} \cdots \text{H}_{2\text{B}}$ 2.78(9) (**1b**).

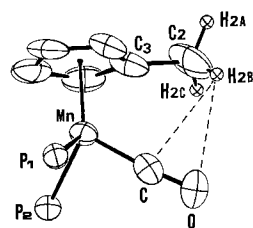


Abb. 3. Seitliche Ansicht der $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})\text{P}_2$ -Einheit.

während Isomer **1b** in ekliptischer Konformation vorliegt^[10, 11]. Die Abstände zwischen der CO-Gruppe und dem nächsten Wasserstoffatom des Methylsubstituenten betragen in **1b** $\text{H}_{2\text{B}} \cdots \text{C} = 2.75(9)$ und $\text{H}_{2\text{B}} \cdots \text{O} = 2.78(9)$ Å, während die entsprechenden Abstände in **1a** wesentlich größer sind: $\text{H}_{2\text{C}} \cdots \text{C} = 3.06(3)$ Å. Das Methylwasserstoffatom $\text{H}_{2\text{B}}$ befindet sich in **1b** in nahezu gleichem Abstand zum C- und O-Atom der CO-Gruppe, was mit einer Wechselwirkung zwischen $\text{H}_{2\text{B}}$ und den π -Elektronen der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung in Einklang steht (der Abstand zwischen $\text{H}_{2\text{B}}$ und dem Mittelpunkt der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung beträgt $2.70(9)$ Å). Die Gruppierung Mn-C-O ist leicht in Richtung der Methylgruppe gebogen (Mn-C-O in **1b** = $175.3(6)^\circ$). Die Abstände zwischen den Cl-Atomen der Lösungsmittelmoleküle (CH_2Cl_2) und **1** in diesen Kristallen ist immer größer als 3.0 Å. Es ist daher wenig wahrscheinlich, daß das Lösungsmittelmolekül und/oder Kristallkräfte die ekliptische Konformation erzwingen und so die bei ekliptischer Konformation inhärenten Abstoßungskräfte kompensiert haben^[11]. Die ekliptische Konformation wird gegenüber der gestaffelten vielmehr wegen der Wechselwirkung $\text{C-H} \cdots \text{OC}$ bevorzugt. Die π -Elektronendichte der CO-Gruppe sollte durch diese in erster Linie elektrostatische Wechselwirkung herabgesetzt werden, was im ekliptischen Isomer zu einer deutlichen Erniedrigung der Frequenz der CO-Streckschwingung führt.

Es ist lohnenswert, diese Ergebnisse mit denen für den Komplex $[\text{In}\{\text{CpMo}(\text{CO})_3\}_3]$ von Norman et al.^[7] zu vergleichen, in dem die spezielle Stellung der CO-Gruppen in den $\text{CpMo}(\text{CO})_3$ -Einheiten vielleicht auf eine Wechselwirkung zwischen der jeweiligen CO-Gruppe und einer C-H-Bindung der benachbarten $\text{CpMo}(\text{CO})_3$ -Einheit zurückzu-

führen ist. Die Abstände $\text{C-H} \cdots \text{CO}$ wurden zu $2.52\text{--}2.72$ Å angegeben und sind somit etwas kürzer als im hier gefundenen Bereich von $2.75\text{--}2.78$ Å; sie sprechen daher für einen ähnlichen Typ von Wechselwirkung. Jedoch fehlt es in der Arbeit von Norman et al. an spektroskopischen Beweisen für eine solche Wechselwirkung.

Abbildung 4 zeigt ein typisches IR-Spektrum ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Bereich) von Lösungen der Kristalle der Verbindungen **1** in CHCl_3 ; **1a** und **1b** zeigen beide das gleiche $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Spektrum. Der Habitus des Absorptionsspektrums ist unsymmetrisch, die Bande ist augenscheinlich aus mindestens zwei Banden zusammengesetzt, einer bei ca. 1830 cm^{-1} und einer bei 1815 cm^{-1} . Die erste sollte vom gestaffelten Isomer herrühren, die zweite vom ekliptischen. Das Vorliegen zweier Konformere in Lösung ist bereits früher durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektroskopie gezeigt worden^[8]. Die Wechselwirkung $\text{C-H} \cdots \text{OC-M}$ tritt demnach nicht nur im Feststoff, sondern auch in Lösung auf.

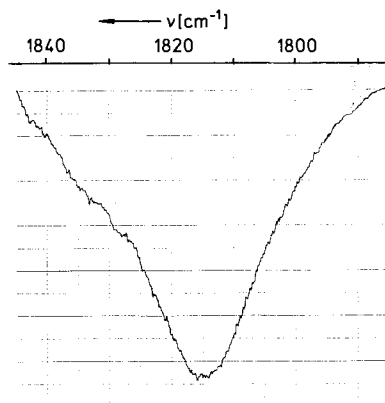


Abb. 4. IR-Spektrum von **1b** in CHCl_3 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Bereich).

Intramolekulare $\text{C-H} \cdots \text{OC-M}$ -Wechselwirkungen sollten also bei Organometallverbindungen nicht außer acht gelassen werden, wenn Konformationen eines Moleküls im festen Zustand und/oder in Lösung oder Konformationen reaktiver Zwischenstufen analysiert werden. Eine ähnliche Wechselwirkung dürfte auch an Katalysatoroberflächen zwischen adsorbiertem CO und Alkanen auftreten.

Eingegangen am 16. Juni,
veränderte Fassung am 28. September 1992 [Z 5406]

- [1] G. R. Desiraju, C. V. K. M. Sharma, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1239.
- [2] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5063.
- [3] J. A. R. P. Sharma, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 19, 222.
- [4] D. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 290.
- [5] a) M. Nishio, M. Hirota, *Tetrahedron* **1989**, 45, 7201; b) M. Hirota, M. Nishio, *Kagaku (Kyoto)* **1991**, 46, 592.
- [6] a) K. Sakakibara, M. Hirota, *Chem. Lett.* **1989**, 921; b) S. Araki, K. Sakakibara, M. Hirota, M. Nishio, S. Tsuzuki, K. Tanabe, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6587.
- [7] L. M. Clarkson, W. Clegg, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2229.
- [8] S. Onaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 2359.
- [9] S. Onaka, T. Moriya, S. Takagi, A. Mizuno, H. Furuta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 1415.
- [10] **1a**: $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{OFeMnP}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 801.3$, triklin, $a = 10.937(6)$, $b = 14.671(4)$, $c = 10.930(2)$ Å; $\alpha = 94.63(2)$, $\beta = 91.35(3)$, $\gamma = 100.03(3)^\circ$, $V = 1723(1)$ Å³, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.9\text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.54\text{ g cm}^{-3}$, 5948 Reflexe ($|F_0| > 4\sigma(|F_0|)$), $R = 0.044$ ($R_w = 0.028$). **1b**: $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{OFeMnP}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 801.3$, monoklin, $a = 18.836(3)$, $b = 20.341(3)$, $c = 9.655(2)$ Å, $\beta = 91.02(2)^\circ$, $V = 3699(1)$ Å³, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.2\text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.44\text{ g cm}^{-3}$, 3234 Reflexe

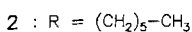
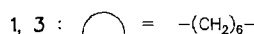
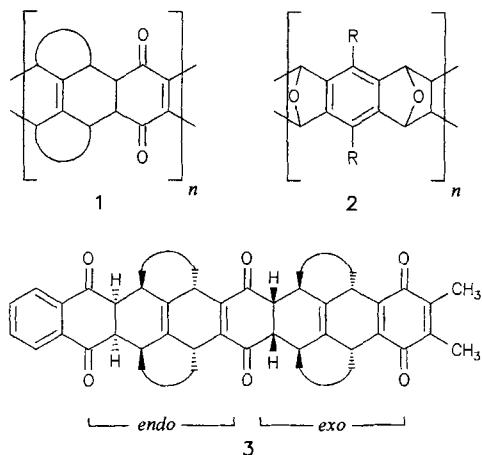
($|F_0| > 4\sigma(|F_0|)$), $R = 0.053$ ($R_w = 0.049$). Die unabhängigen Reflexe ($3^\circ < 2\theta < 55^\circ$ für **1a**; $3^\circ < 2\theta < 45^\circ$ für **1b**) wurden mit einem MAC-MXC³-Diffraktometer gemessen (MoK_α -Strahlung, ω -2 θ -Scans). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (MULTAN 78) gelöst, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Karten bestimmt und isotrop verfeinert. Die Verfeinerungen erfolgten mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an einer SUN-SPARC2-Workstation. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[11] Wenn Verbindung **1** aus CHCl_3 /Hexan umkristallisiert wird, entstehen orangefarbene Kristalle (**1c**), in die Chloroform eingebaut ist [8, 9]. Diese Kristalle sind mit denen von **1b** isomorph, und das darin vorliegende Isomer ist mit **1b** isostrukturell und hat die gleiche Frequenz für die CO-Streckschwingung ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1810 \text{ cm}^{-1}$).

Über die räumliche Gestalt von Diels-Alder-Leiterpolymeren**

Von Britta L. Schürmann*, Volker Enkelmann*, Matthias Löffler und Arnulf-Dieter Schlüter*

Wir haben eine neue Generation von doppelsträngigen Polymeren entwickelt, deren Synthese auf Poly-Diels-Alder-Additionsreaktionen beruht^[1]. Die Polymere **1** und **2** sind diejenigen Vertreter dieser Klasse von Leiterpolymeren, die bisher am intensivsten untersucht wurden. Wegen ihrer ausgezeichneten Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln konnte nicht nur ihre Doppelsträngigkeit unzweifelhaft bewiesen werden^[2], vielmehr gelang es erstmals in der Geschichte der Leiterpolymere, umfassende Informationen über Molekulargewichte^[3], die Natur der Endgruppen^[3] sowie über konfigurations- und konformative Merkmale zu erhalten^[4]. Außerdem wurde ein Modell für die räumliche Gestalt von **1** entwickelt, demzufolge es die Form eines drei-



[*] Dr. B. L. Schürmann, Dr. habil. V. Enkelmann, Prof. Dr. A.-D. Schlüter^[+], Dipl.-Chem. M. Löffler^[+] Max-Planck-Institut für Polymerforschung Postfach 31 48, W-6500 Mainz

[+] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Freien Universität, Takustraße 3, W-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. G. Wegner, Mainz, für sein Interesse.

dimensionalen Knäuels annimmt^[4]. In diesem Beitrag präsentieren wir in erster Linie theoretische Belege dafür, daß bestimmte Leiterpolymere in Lösung die Form eines zweidimensionalen Knäuels bevorzugen. Für eine solche Form, wie sie die computergenerierte Struktur in Abbildung 1 zeigt, gibt es bisher keine Parallele.

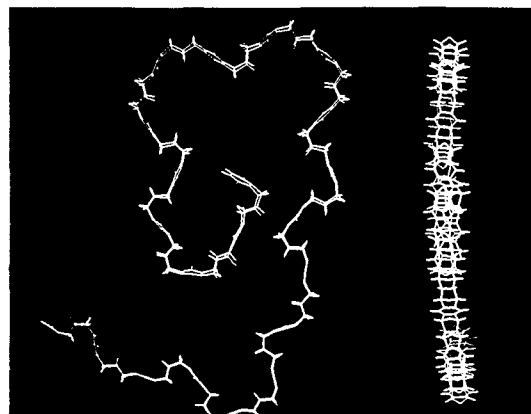


Abb. 1. Aufsicht und Seitenansicht einer computergenerierten Struktur von **2** ohne die Alkylsubstituenten mit einer statistischen Abfolge von *syn* und *anti* orientierten Sauerstoffbrücken.

Die Formeln von **1** und **2** suggerieren, daß für beide doppelsträngigen Polymere eine Symmetrieebene (σ_{xy}) senkrecht zur Zeichenebene existiert, welche die Bindungen, die die beiden Bindungsstränge verbinden, in der Mitte durchschneidet. Modellstudien zeigen jedoch, daß dies für **1** nicht der Fall ist. Der Cyclohexenring der *exo*-konfigurierten Wiederholungseinheit liegt im Gegensatz zu demjenigen der *endo*-konfigurierten (vgl. **3**) in einer der zwei möglichen gestaffelten Konformationen^[5] vor, von denen keine symmetrisch bezüglich σ_{xy} ist. Abbildung 2a zeigt die (bereits publizierte^[4]) Struktur der Modellverbindung **3** im Kristall, um die Konsequenzen für die Gestalt von **1** zu verdeutlichen. An ihr wird deutlich, daß für die *endo*-Einheit eine Spiegelebene existiert, für die *exo*-Einheit dagegen nicht. Es ist genau diese Einheit, die das Rückgrat von **1** in die dritte Dimension zwingt.

Obwohl das Rückgrat von **2** wie das von **1** aus linear anellierten Kohlenstoff-Sechsringen besteht, unterscheidet es sich in einem wesentlichen Punkt: Alle Sechsringe sind konformativ starr und weisen die Symmetrieelemente auf, die für eine Ebenensymmetrie des Polymers erforderlich sind. Verbindung **6** wurde als Modell für **2** ausgewählt, um diesen Punkt zu demonstrieren. Die drei Diastereomere all-

