

gen ähnlich (vgl. Nr. 4 und 9). Diese Resultate stehen in krassem Gegensatz zu früheren Beispielen, bei denen diese Technik an höheren α -Olefinen (z.B. Hepten, Tetradecen) angewendet wurde^[3]. In diesen Fällen waren die bei geträgerteren Systemen gefundenen Aktivitäten viel niedriger als in entsprechenden homogenen Systemen. Wir nehmen an, daß in unserem Fall polare Wechselwirkungen zwischen Acrylsäuremethylester und Kieselgel und/oder der auf Kieselgel aufgezogenen wäßrigen Phase für die hohen katalytischen Aktivitäten verantwortlich sind. In Übereinstimmung mit dieser Hypothese zeigten Hydroformylierungsexperimente mit unpolarem Propen keinen Geschwindigkeitsanstieg beim Übergang von zweiphasigen zu SAP-Bedingungen. Weitere Experimente zur Klärung des Mechanismus sowie zur Erweiterung des Substratspektrums laufen.

Experimentelles

Herstellung der Reaktionsmischungen: a) Homogene Systeme: 0.2 mmol Rhodiumvorstufe [$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_3$], 2 mmol (Äquiv. P) Phosphan und 100 mmol Acrylsäuremethylester wurden unter N_2 in 40 mL Toluol gelöst. b) Zweiphasige Systeme: 0.2 mmol Rhodiumvorstufe und 2 mmol (Äquiv. P) Phosphan wurden in 30 mL Wasser unter Rühren vollständig aufgelöst und anschließend mit 100 mmol Acrylsäuremethylester in 40 mL Toluol versetzt. c) Kieselgel-geträgerter Systeme: 0.2 mmol Rhodiumvorstufe und 2 mmol TPPTS wurden in 20 mL Wasser unter Rühren vollständig aufgelöst und mit 9 g frisch getrocknetem Kieselgel versetzt. Dann wurde das Wasser im Vakuum bis zum Erreichen des gewünschten Wassergehalts entfernt, der durch Thermogravimetrie eines Aliquots exakt bestimmt wurde. Das erhaltene Pulver wurde mit einer Lösung von 100 mmol Acrylsäuremethylester in 40 mL Toluol vermischt.

Katalytische Reaktionen: Die Reaktionslösung wurde unter N_2 in einem 100 mL Edelstahlautoklaven auf 50 °C erwärmt, dann wurden 50 bar CO/H_2 (1:1) aufgepreßt. Danach wurde das mit einem Vielblattrührer ausgestattete Rührwerk (1000 Umdrehungen pro Minute) eingeschaltet. Während der gesamten Reaktion wurde der Druck über einen Gasvorratsbehälter mit Druckregler konstant gehalten. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch (CP Sil 5-CB, 25 m × 0.32 mm) analysiert.

Eingegangen am 7. Februar 1995 [Z 7698]

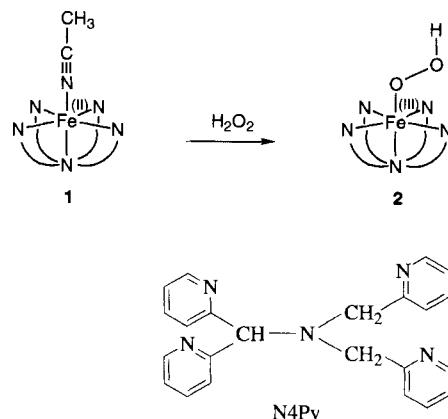
Stichworte: Acrylsäuremethylester · Hydroformylierung · Katalyse · Rhodiumkatalysatoren · Zweiphasenkatalyse

- [1] a) M. F. Züger, F. Giovannini, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 1012; b) K. Nakamura, T. Miyai, K. Ushio, S. Oka, A. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2089.
- [2] K. Schwirten, H. W. Schneider, R. Kummer (BASF AG), DE-B 2643205, **1978** [*Chem. Abstr.* **1978**, *89*, 005946].
- [3] a) M. Tanaka, T. Hayashi, I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2351; b) D. Neibecker, R. Réau, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 500; c) E. Drent, A. J. M. Breed (Shell Co.), EP-B 306094, **1989** [*Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 099367]; d) H. Alper, J.-Q. Zhou, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3729; e) H. Yamashita, B. L. Roan, T. Sakakura, M. Tanaka, *J. Mol. Catal.* **1993**, *81*, 255.
- [4] a) Übersicht: W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524; b) B. Fell, G. Papadogiannis, *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 591; c) H. Ding, B. E. Hanson, T. Bartik, B. Bartik, *Organometallics* **1994**, *13*, 3761.
- [5] a) J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Nature (London)* **1989**, *339*, 454; b) I. T. Horvath, *Catal. Lett.* **1990**, *6*, 43; c) J. P. Arhancet, M. E. Davis, B. E. Hanson, *J. Catal.* **1991**, *129*, 94; d) *ibid.* **1991**, *129*, 100; e) M. E. Davis, *CHEMTECH* **1992**, 498; f) B. B. Bunn, T. Bartik, B. Bartik, W. R. Bebout, T. E. Glass, B. E. Hanson, *J. Mol. Catal.* **1994**, *94*, 157; g) Y. Z. Yuan, J. L. Xu, H. B. Zhang, K. R. Tsai, *Catal. Lett.* **1994**, *29*, 387.
- [6] R. V. Chaudari, B. M. Bhanage, R. M. Deshpande, H. Deltmas, *Nature (London)* **1995**, *373*, 501.
- [7] Die Reinheit des eingesetzten TPPTS wurde sorgfältig kontrolliert. Insbesondere durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte sichergestellt werden, daß dieses Produkt nicht mit unsulfoniertem Ligand (TPP) verunreinigt war.
- [8] P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *34*, 219.
- [9] Der Wassergehalt ist definiert als Gewichtsanteil Wasser im Festkörper (Kieselgel, Wasser, TPPTS und Rhodiumvorstufe).

Nichthäm-Eisenzentren in der Sauerstoffaktivierung: Charakterisierung einer Eisen(III)-hydroperoxid-Zwischenstufe**

Marcel Lubben, Auke Meetsma, Elizabeth C. Wilkinson, Ben Feringa* und Lawrence Que, Jr.*

Peroxoeisen(III)-Komplexe werden immer häufiger als mögliche Zwischenstufen in biologischen Oxidationen durch Nichthäm-Eisenzentren postuliert, da man annehmen muß, daß Oxoeisen-Verbindungen in höheren Oxidationsstufen in Abwesenheit von Porphyrinen nur schwer zu stabilisieren sind^[11]. So deuten immer mehr Ergebnisse von spektroskopischen Untersuchungen an „aktiviertem Bleomycin“ (BLM^[2]), einem Antitumormittel, das die oxidative Spaltung der DNA und die Oxidation von Kohlenwasserstoffen bewirkt^[3], darauf hin, daß es sich um eine Low-spin-Hydrogenperoxoeisen(III)-Verbindung handelt^[4]. Eine Modellverbindung für „aktiviertes BLM“ zeigt die gleiche Reaktivität und auch die gleichen optischen und ESR-Spektren^[5]; weitere, detailliertere spektroskopische Daten sind jedoch noch nicht verfügbar. Das Auftreten von Alkylerroxoeisen(III)-Komplexen wurde auch bei Oxidationen von Kohlenwasserstoffen postuliert^[6]; einige wurden bei niedrigen Temperaturen stabilisiert und spektroskopisch charakterisiert^[7]. Derzeit ist „aktiviertes BLM“ jedoch der einzige charakterisierte Eisenhydroperoxid-Komplex in einer Nichthäm-Umgebung. Unsere eigenen Bemühungen zielen darauf hin, analoge Komplexe mit unterschiedlichen, aber verwandten Nichthäm-Liganden herzustellen. Wir berichten hier über Synthese und Struktur von **1**, einem Eisen(II)-Komplex mit dem neuen, fünfzähligen Liganden „N4Py“. Der Komplex **1** reagiert mit H_2O_2 unter Bildung einer instabilen violetten Spezies **2**, die als Low-spin-Hydrogenperoxoeisen(III)-Komplex charakterisiert wurde. (Die Formelnummern **1** und **2** werden sowohl für die Fe^{II} - bzw. Fe^{III} -Kationen als auch für deren Perchloratsalze verwendet.)



* Prof. L. Que, Jr., E. C. Wilkinson
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)
Telefax: Int. + 612/624-7029

Prof. B. Feringa, Dr. M. Lubben, Dr. A. Meetsma
Department of Organic and Molecular Inorganic Chemistry
Groningen Center for Catalysis and Synthesis
University of Groningen
Nijenborgh 4, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)

** Diese Arbeit wurde von der Unilever Research, Vlaardingen, Niederlande (Förderung von B. F.), und den National Institutes of Health, USA (Förderung von L. Q., Grant GM-33162, und Doktorandenstipendium für E. C. W., GM-07323), unterstützt.

Die Umsetzung des Liganden N4Py mit einem Äquivalent $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}$, gefolgt von Dampf-diffusion von Ethylacetat, ergab dunkelrote Kristalle von $[\text{Fe}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ **1**. Die Struktur von **1** ist durch ein sechsfach koordiniertes Eisen(II)-Zentrum mit vier äquatorialen Pyridinliganden sowie dem N-Atom des tertiären Amins und Acetonitril als apikalen Liganden charakterisiert (Abb. 1)^[18].

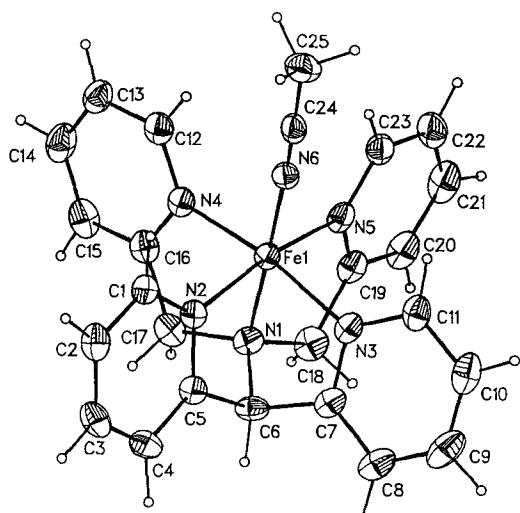


Abb. 1. Struktur des Kations **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung mit Ellipsoiden, die dem 50 %-Wahrscheinlichkeitsintervall entsprechen); Wasserstoffatome wurden der Deutlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [\AA]: Fe1-N1 1.961(3), Fe1-N2 1.976(3), Fe1-N3 1.967(3), Fe1-N4 1.968(3), Fe1-N5 1.975(3), Fe1-N6 1.915(3).

Die vier Pyridinringe sind alle *senkrecht* zur basalen Koordinationsebene angeordnet, eine Situation, die deutlich anders ist als bei Porphyrinsystemen, in denen die Pyrrolringe in der basalen Ebene liegen. Der Komplex **1** hat, nach den kurzen Fe-N-Bindungslängen von 1.91–1.98 Å, ein Low-spin-Eisen(II)-Zentrum^[19]. Alle Protonen können Peaks im diamagnetischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums zugeordnet werden, was ebenfalls für einen Low-spin-Eisen(II)-Komplex spricht. Die thermodynamische Stabilität dieses Low-spin-Eisen(II)-Zentrums ist möglicherweise die treibende Kraft für die Reduktion des bei der Synthese anfänglich gebildeten Eisen(III)-Komplexes. Die Fähigkeit des N4Py-Liganden, die Eisen(II)-Stufe zu stabilisieren, wird durch cyclovoltammetrische Messung an **1** in CH_3CN bestätigt, die für das $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$ -Paar eine reversible Oxidation bei 990 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) zeigen.

Das UV/Vis-Spektrum von **1** in Aceton (Abb. 2) zeigt eine deutliche Bande bei 458 nm ($\epsilon = 4000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Behandlung von **1** mit H_2O_2 im Überschuß (80 Äquivalente) in Aceton bei -8°C führt zum Auftreten einer violetten Spezies ($\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$, $\epsilon \approx 1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit einer Halbwertszeit von 45 min (Abb. 2). Bei 25°C verschwindet die violette Farbe durch die Disproportionierung von H_2O_2 innerhalb von Minuten, sie kommt jedoch bei weiterer Zugabe von H_2O_2 wieder zurück. Eine spektrophotometrische Titration von **1** mit H_2O_2 zeigt, daß die für **1** charakteristische Bande nach der Zugabe von 0.5 Äquivalenten H_2O_2 vollständig verschwunden ist, bevor die violette Farbe von **2** bei weiterer Zugabe von H_2O_2 erscheint. Dies deutet an, daß **1** zunächst eine andere Eisen(II)-Spezies ergibt, bevor sich der Komplex **2** bildet.

Die Zwischenstufe **2** zeigt ein für Low-spin-Eisen(III)-Verbindungen charakteristisches ESR-Spektrum mit g -Werten bei

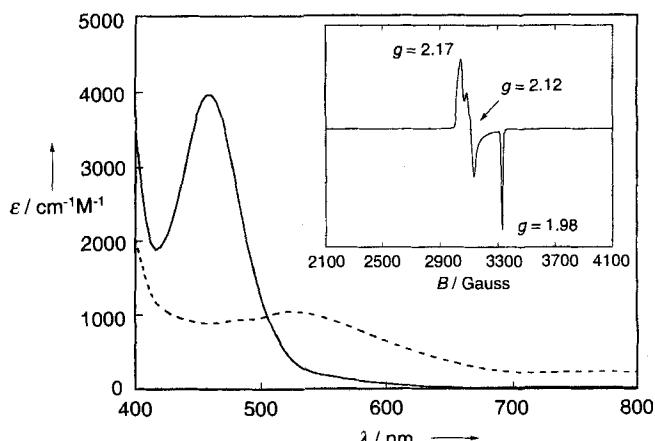


Abb. 2. UV/Vis-Spektren von **1** (gestrichelte Linie) und **2** (durchgezogene Linie) in Aceton bei -8°C . Einschub: X-Band-ESR-Spektrum von **2** in Aceton bei 4 K.

2.17, 2.12 und 1.98 (Abb. 2, Einschub). Die Intensität der Signale entspricht etwa 80 % des vorhandenen Eisens und korreliert direkt mit der Intensität des violetten Chromophors. Die violette Farbe von **2** wird einem Charge-Transfer-Übergang vom Peroxid zum Eisen zugeschrieben; anders als bei High-spin-Peroxoeisen(III)-Komplexen^[10] konnte diese Zuordnung jedoch nicht durch Resonanz-Raman-Spektroskopie bestätigt werden, da **2** gegenüber Licht instabil ist. Andere Low-spin-Peroxoeisen(III)-Verbindungen wie das „aktivierte BLM“ oder der analoge Fe(pma)-Komplex scheinen ebenfalls bei Bestrahlung mit Laserlicht zu zerfallen^[5].

Ein Einblick in die Natur des Komplexes **2** konnte durch massenspektrometrische Analyse mit Elektrospray-Ionisierung gewonnen werden. Die Einführung einer kalten Lösung von **2** in ein Sciex-API-III-Spektrometer ergibt Massenspektren von positiv und negativ geladenen Ionen, wobei die am stärksten auffallenden Peakcluster bei m/z -Werten von 555 bzw. 753 liegen. Diese Peaks ordnen wir den Ionen $\{[(\text{N4Py})\text{FeOOH}](\text{ClO}_4)\}^+$ bzw. $\{[(\text{N4Py})\text{FeOOH}](\text{ClO}_4)_3\}^-$ zu; sie weisen Isotopenverteilungen auf, die den für die beiden Formeln berechneten Werten entsprechen (Abb. 3). Die intensive violette Farbe von **2** bleibt während der massenspektrometrischen Messung erhalten; dies zeigt, daß der Komplex nicht zerfallen ist. Aus diesen Daten geht hervor, daß **2** am besten als $[\text{Fe}(\text{N4Py})\text{OOH}]^{2+}$ formuliert werden kann. Da N4Py ein fünfzähliger Ligand ist, wird in Anbetracht der vorhandenen Koordinationsstellen bei Fe^{III} -Zentren eine End-on-Koordination des in **2** gebundenen Hydroperoxid-

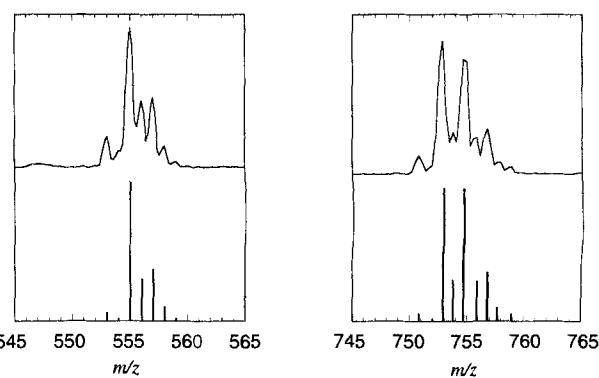


Abb. 3. Massenspektrometrische Daten (Elektrospray-Ionisierung) von **2** bei $m/z +555$ und -753 , entsprechend den Ionen $\{[(\text{N4Py})\text{FeOOH}]\text{ClO}_4\}^+$ bzw. $\{[(\text{N4Py})\text{FeOOH}](\text{ClO}_4)_3\}^-$; die berechneten Isotopenverteilungen sind durch Striche unter den Peaks dargestellt.

liganden vorgeschlagen. Dies ist der erste massenspektrometrische Nachweis einer synthetischen Hydrogenperoxoisen(III)-Zwischenstufe; er stützt auch die Formulierung von „aktiviertem BLM“ als $[Fe^{III}(BLM)OOH]^{2+}$ ^[4, 11].

Die Zwischenstufe **2** kann Alkane oxidieren. Die Umsetzung von Cyclohexan mit H_2O_2 in Gegenwart von **1** (1000:100:1) führt innerhalb von 0.5 h zur Bildung von 13 Äquivalenten Cyclohexanol und 5 Äquivalenten Cyclohexanon (bezogen auf **1**); dies entspricht 36 Turnover h^{-1} . Diese Aktivität ähnelt der von Fe(tpa)- und Fe(bpy)-Komplexen^[6] sowie der der „Gif-Katalysatoren“^[12]. Letztere sind bisher die besten Nichthäm-Eisen-Katalysatoren für Oxidationen. Die Zwischenstufe **2** wird auch in Gegenwart des Substrats beobachtet, und die Oxidation von Cyclohexan hört mit Verschwinden der violetten Farbe auf; dies weist auf die Mitwirkung von **2** an der katalytischen Oxidation von Cyclohexan hin. Weitere Experimente zur Aufklärung der Rolle von **2** in der Katalyse laufen.

Mit dem neuen fünfzähligen Liganden N4Py konnten wir also einen luftstabilen Low-spin-Eisen(II)-Komplex synthetisieren, der in hohen Ausbeuten mit H_2O_2 unter Bildung einer instabilen Low-spin-Eisen(III)-Zwischenstufe **2** reagiert. Die Zwischenstufe **2** ist stabil genug, um durch Elektrospray-Massenspektrometrie als $[N4PyFe^{III}OOH]^{2+}$ charakterisiert werden zu können. **2** hydroxyliert Cyclohexan effizient. Unsere Untersuchungen zeigen, daß Hydrogenperoxokomplexe auch ohne einen Amidatoliganden, wie er in Bleomycin auftritt, gebildet werden können. Sie ergaben weiterhin, daß die $Fe^{III}OOH$ -Einheit in Nichthäm-Eisen-Oxygenasen eine mögliche Alternative zu Oxoeisen-Verbindungen in hohen Oxidationsstufen darstellen kann^[11].

Experimentelles

Vorsicht: Komplexe mit organischen Liganden und Perchlorat-Anionen können explosiv sein!

N4Py: Picolylchlorid·HCl (6.8 g, 41.5 mmol) wurde bei 0 °C zu einer wäßrigen Lösung von NaOH (5 M, 8.3 mL) gegeben. Nach 10 min Rühren gab man diese Lösung zu Bis(2-pyridyl)methylamin (4.13 g, 20.75 mmol) und weiterer wäßriger NaOH (5 M, 8.3 mL). Diese Lösung wurde 48 h bei 25 °C gerührt. Anschließende Zugabe von konzentrierter HClO₄ führte zur Ausfällung eines gelben Feststoffes, der aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Die Behandlung dieses Perchlorates mit 2.5 M NaOH und Extraktion mit Dichlormethan gab das freie Amin N4Py (2.84 g, 38% Ausbeute). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 3.97 (s, 4 H, CH₂), 5.35 (s, 1 H, CH), 7.13 (m, 4 H, Py), 7.63 (m, 8 H, Py), 8.51 (d, 2 H, J = 4.8 Hz, Py), 8.57 (d, 2 H, J = 4.7 Hz, Py).

1: Fe(ClO₄)₃·10H₂O (0.215 g, 0.403 mmol) wurde zu einer Lösung von N4Py (0.144 g, 0.392 mmol) in Methanol/Acetonitril (1:1) gegeben. Die Lösung wurde 5 min gerührt und dann in ein Ethylacetat-Bad gestellt. Das rote, kristalline Produkt wurde gesammelt und mit Ethylacetat gewaschen; dabei wurde **1** in Form dunkler, roter Kristalle erhalten (0.178 g, 65% Ausbeute). ¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 4.27 (d, 2 H, J = 18.1 Hz, CH₂), 4.40 (d, 2 H, J = 18.1 Hz, CH₂), 6.34 (s, 1 H, CH), 7.06 (d, 2 H, J = 7.8 Hz, Py), 7.33 (m, 4 H), 7.68 (m, 2 H, Py), 7.88 (m, 4 H, Py), 8.90 (d, 2 H, J = 5.4 Hz, Py), 9.03 (d, 2 H, J = 5.4 Hz, Py); UV/Vis (Aceton): λ_{max} (ε) = 382 (5700), 458 (4000); korrekte C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 12. Dezember 1994,
veränderte Fassung am 8. März 1995 [Z 7563]

Stichworte: Elektrospray-Massenspektrometrie · Hydroperoxidverbindungen · Nichthäm-Eisenverbindungen · Sauerstoffaktivierung

- [3] a) J. Stubbe, J. W. Kozarich, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1107–1136; b) S. M. Hecht, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 383–391.
- [4] a) J. W. Sam, X.-J. Tang, J. Peisach, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5250–5256; b) T. E. Westre, K. E. Loeb, J. M. Zaleski, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *ibid.* **1995**, *117*, 1309–1313; c) R. M. Burger, T. A. Kent, S. B. Horwitz, E. Münck, J. Peisach, *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 1559–1564.
- [5] R. J. Guajardo, S. E. Hudson, S. J. Brown, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7971–7977.
- [6] a) R. A. Leising, J. Kim, M. A. Pérez, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9524–9530; b) S. Ménage, J.-M. Vincent, C. Lambreaux, G. Chottard, A. Grand, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4766–4773.
- [7] a) Y. Zang, T. E. Elgren, Y. Dong, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 811–813; b) S. Ménage, E. C. Wilkinson, L. Que, Jr., M. Fontecave, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 198–200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 203–205.
- [8] Kristallstrukturdaten: $1 \cdot CH_3OH$ ($C_{25}H_{24}Cl_3FeN_6O_9 \cdot CH_3OH$, $M_r = 695.30$, $T = -143$ °C, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.191(1)$, $b = 18.500(1)$, $c = 13.015(1)$ Å, $\beta = 95.928(8)$ °, $V = 2919.6(4)$ Å³, $Z = 4$). Ein roter, kastenförmiger Kristall der Abmessung $0.12 \times 0.35 \times 0.48$ mm wurde auf eine Glasfaser geklebt und unter Verwendung eines On-line-Stickstoff-Kühlsystems abgekühl. 7130 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD-4F-Diffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung gemessen. Für 4543 eindeutige, beobachtete Reflexe mit $I > 4.0 \sigma(I)$ und 503 aufgelöste Parameter wurde die Struktur zu $R = 0.046$ und $R_w = 0.049$ verfeinert. Die Intensitätsdaten wurden für Lorentz- und Polarisationseffekte sowie Skalenvariationen korrigiert, nicht jedoch für Absorption. Die Struktur wurde mit Hilfe von Patterson-Methoden gelöst, und eine Erweiterung des Modells war durch die Anwendung direkter Methoden auf die Differenzstrukturfaktoren mit Hilfe des Programms DIR-DIF möglich. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] a) P. N. Hawker, M. V. Twigg in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. IV (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1987, S. 1179; b) V. L. Goedken, Y. Park, S.-M. Pong, J. Molin Norris, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7693–7701; c) L. E. McCandlish, B. D. Santarsiero, N. J. Rose, E. C. Lingafelter, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 3053–3056.
- [10] a) S. Ahmad, J. D. McCallum, A. K. Shiemke, E. H. Appelman, T. M. Loehr, J. Sanders-Loehr, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2230–2233; b) B. A. Brennan, Q. Chen, C. Juarez-Garcia, A. E. True, C. J. O'Connor, L. Que, Jr., *ibid.* **1991**, *30*, 1937–1943.
- [11] Die massenspektrometrischen Peaks des Kations $[Fe^{III}(BLM)OOH]^{2+}$ überlappen mit denen von $[Fe^{III}(BLM)Cl]^{2+}$, das in beträchtlichen Anteilen in der Probe von „aktiviertem BLM“ vorhanden ist [4a].
- [12] D. H. R. Barton, D. Doller, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 504–512, zit. Lit.

Die Strukturen von lithiertem und nichtlithiertem 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol im Kristall**

Thomas Kottke, Kuangsen Sung und Richard J. Lagow*

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Das Dehydrobenzolkonzept geht auf die Studien der Reaktion von Phenyllithium mit Fluorbenzol durch Wittig im Jahre 1942 zurück^[1]. Die Existenz von Benz-in (1,2-Didehydrobenzol) und seinen Derivaten als Intermediate wurde später in den Arbeitskreisen von Roberts^[2], Huisgen^[3] und Wittig^[4] nachgewiesen. Seitdem hat sich die Arinchemie als ein wichtiges Forschungsgebiet etabliert, wie zahlreiche Übersichtsartikel dokumentieren^[5]. Die Arinbildung erfolgt im allgemeinen unter Eliminierung zweier Substituenten in den Positionen 1 und 2 der

[*] Prof. Dr. R. J. Lagow, Dr. T. Kottke, Dr. K. Sung
University of Texas at Austin
Department of Chemistry and Biochemistry
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-8648

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF) unterstützt (Förderungs-Nr. CHE-9106482). T. K. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium.