

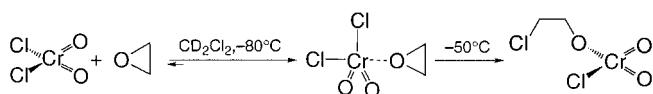
Abfangen eines organischen Radikals durch eine O=Cr^{VI}-Funktion**

Tobias Wistuba, Christian Limberg* und Peter Kircher
Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Lange Zeit wurde angenommen, daß der H-Atom-Transfer auf Metalloxo-Funktionen in der Natur wie auch in der Technik nur dadurch möglich wird, daß ungepaarte Spindichte auf den Oxoliganden der aktiven Reaktionsstelle übertragen und damit ein radikalisches Sauerstoffzentrum erzeugt wird, das dann Radikalreaktionen hervorruft.^[1] Diese Vorstellung basierte vor allem auf einer vermuteten Analogie zur organischen Radikalchemie. Mittlerweile aber gilt es als gesichert, daß auch d⁰-Metalloxo-Systeme (also Systeme ohne ungepaarte Spindichte) H-Atome von gesättigten Kohlenwasserstoffen abstrahieren können, und es hat ein Prozeß des Umdenkens – weg von Radikalen und Spindichte hin zur Thermochemie des H-Atom-Transfer-Schrittes – stattgefunden.^[2]

Aus den Ergebnissen von kinetischen Studien und Radiolyse-Experimenten wurde zudem gefolgert, daß d⁰-M=O-Funktionen (M = Metall), z.B. die in CrO₂Cl₂,^[3] CrO₄²⁻,^[4] oder MnO₄⁻,^[2, 4] auch in der Lage sind, organische Radikale abzufangen. So wurde vorgeschlagen, daß Radikale, die bei der Aliphatenoxidation mit CrO₂Cl₂ im Zuge der H-Abstraktion gebildet werden, sich teilweise an die Cr=O-Gruppen von überschüssigem CrO₂Cl₂ addieren. Die dabei im Gemisch entstehenden Cr^V-Alkoxide sollten dann bei der wäßrigen Aufarbeitung die unter den Produkten gefundenen Alkohole freisetzen. Hier belegen wir diese Art der Reaktivität erstmals durch die Isolierung eines Cr^V-Primärintermediats.

Bei Epoxidringöffnungen mit CrO₂Cl₂ werden Cr^{VI}-Alkoxide gebildet (Schema 1),^[5] die sich sehr leicht^[6] über α -protonengekoppelte Elektronentransfers auf die Cr=O-Funk-

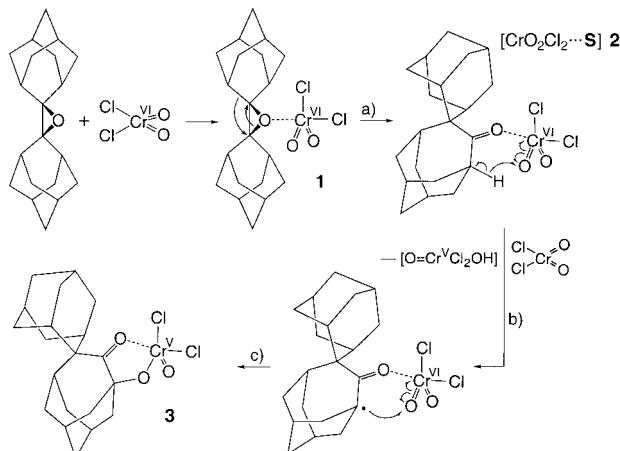


Schema 1. Epoxidringöffnung mit CrO₂Cl₂.

tionen zersetzen und dabei paramagnetische Komplexe chlorierter Carbonylverbindungen liefern.^[5] Um stabile Derivate [Cl(O)₂Cr(OCR₂CR₂Cl)] herzustellen, begannen wir daher, Epoxide ohne α -H-Atome einzusetzen. Dabei zeigte sich, daß beispielsweise Tetramethyl- und Tetraphenoxyiran im Kontakt mit CrO₂Cl₂ bereits bei sehr tiefen Temperaturen zu den entsprechenden Ketonen isomerisieren. Auf der anderen Seite sind Epoxide wie Perfluorpropenoxid zu elektronen-

arm, um überhaupt zu reagieren. Ein ideales Epoxidsubstrat müßte daher an den α -Positionen vollständig substituiert, elektronenreich und stabil gegenüber Umlagerungen sein.

Bisadamantylidenepoxid (BAE) erfüllt diese Anforderungen, und daher wurde sein Verhalten in Gegenwart von CrO₂Cl₂ bei -50°C NMR-spektroskopisch untersucht. Das ¹³C-NMR-Signal der Epoxidring-Kohlenstoffatome von BAE war um $\Delta\delta = 0.5$ zu tieferem Feld verschoben, was auf die Bildung eines Komplexes, [CrO₂Cl₂⋯BAE] 1, hinweist (Schema 2). Ein Vergleich dieser Tieffeldverschiebung mit



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von 3.

der, die für Oxiran nach der Komplexierung (Schema 1) gefunden wurde ($\Delta\delta = 9.6$), zeigt, daß BAE – vermutlich aufgrund seines sterischen Anspruches – relativ schwach vom Cr-Zentrum gebunden wird.

Wie erhofft verhindern die Adamantangerüste in 1 die Epoxid/Keton-Isomerisierung sehr effektiv bis zu einer Temperatur von -5°C , doch die formale Insertion des Epoxids in eine Cr-Cl-Bindung bleibt ebenfalls aus. Weiteres Erwärmen führt zur Bildung eines paramagnetischen Hauptprodukts, 3, das nach der Durchführung der Reaktion im präparativen Maßstab kristallisiert werden konnte. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[7] (siehe Abbildung 1) identifizierte 3 als

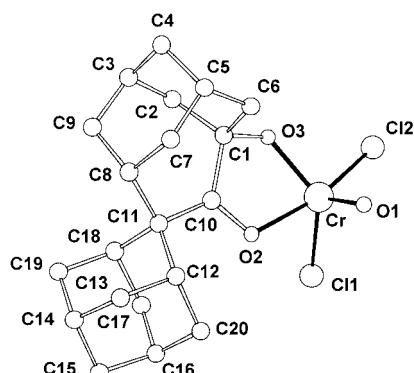


Abbildung 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungs-längen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: Cr-O1 1.561(2), Cr-O2 2.032(2), Cr-O3 1.781(2), Cr-Cl1 2.1991(8), Cr-Cl2 2.2139(7), C1-O3 1.432(2), O2-C10 1.240(2), C1-C10 1.527(3); O2-Cr-O3 78.83(6), O2-Cr-Cl2 164.77(5), Cl1-Cr-Cl2 93.35(3), O1-Cr-O2 93.09(7), Cr-O3-C1 120.1(1).

[*] Dr. C. Limberg, T. Wistuba, Dr. P. Kircher
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Fax: (+49) 6221-545707
E-mail: Limberg@sun0.urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Professor G. Huttner für seine großzügige Unterstützung und Professor J. M. Mayer für wertvolle Diskussionen.

Dichlorooxo(η^1,η^1)-spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-oat)chromat(v). Die Koordinationssphäre des Cr-Zentrums kann als verzerrt trigonal-bipyramidal mit Cl₂ und O₂ als axialen Liganden beschrieben werden (der O₂-Cr-Cl₂ Winkel beträgt 164.88(3) $^\circ$). Dementsprechend nähert sich der Cl₁-Cr-Cl₂ Winkel mit 93.35(3) $^\circ$ einem rechten Winkel an, während O₃-Cr-Cl₁ fast 120 $^\circ$ beträgt (125.80(6) $^\circ$). **3** zeigt ein für d¹-Cr-Systeme typisches ESR-Signal und stellt unseres Wissens das erste strukturell charakterisierte, neutrale O=Cr^V-Alkoxid dar. Allerdings sind die Strukturen einiger geladener Spezies im Kristall bekannt,^[8] die im Vergleich belegen, daß alle Bindungslängen von **3** in charakteristischen Bereichen liegen. So sind sie z. B. denen sehr ähnlich, die für [OCr(O₂CC(O)(Me)Et)₂]⁻ gefunden wurden ($\text{O}_2\text{CC}(\text{OH})(\text{Me})\text{Et}$ =2-Hydroxy-2-methylbutyrat).^[8a]

Die Bildung von **3** ist von besonderem Interesse, und sie läßt sich über den in Schema 2 gezeigten Mechanismus verstehen. Der erste Schritt (a) besteht aus einer Cr^{VI}-katalysierten Epoxid/Keton-Isomerisierung. Das hierbei gebildete Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on) **S**^[9] bildet mit CrO₂Cl₂ den Komplex **2**. Im nächsten Schritt (b) wird selektiv das α -H-Atom abstrahiert und somit ein Radikal erzeugt. Bei der Abstraktion könnte es sich prinzipiell um eine Intrakomplex-Reaktion handeln oder um eine bimolekulare Reaktion zwischen **2** und freiem CrO₂Cl₂. Letzteres ist bei der C-H-Aktivierung sehr selektiv,^[3] und tatsächlich gibt es einige Hinweise auf eine Präferenz in bezug auf die α -Ketopositionen in bestimmten Systemen.^[3] Die bisher beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten waren jedoch selbst bei 70°C vergleichsweise niedrig, und entsprechend reagiert beispielsweise CH₃C(O)CH(CH₃)₂ unter unseren Bedingungen nicht (oder nur in nicht signifikantem Ausmaß) auf analoge Weise wie **S** in Schema 2; der Großteil des Edukts wird zurückisoliert. Wird hingegen das Spiroketon **S** direkt mit CrO₂Cl₂ umgesetzt (wird also die Untersuchung ausgehend von **2** und nicht von **1** gestartet), beobachtet man sogar bereits bei -50°C die Bildung paramagnetischer Zentren, so daß in Schema 2 die Entstehung von **2** (Schritt (a)) geschwindigkeitsbestimmend sein muß. Die Selektivität^[10] und die hohe Geschwindigkeit von Schritt (b) können nur mit der chelatunterstützten Intrakomplex-Variante erklärt werden – also damit, daß in **2** das leicht abstrahierbare α -H-Atom direkt neben einer Cr=O-Funktion positioniert wird (siehe die durch Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen ermittelte Struktur von **2** in Abbildung 2), so daß sich das System bereits relativ hoch auf der C-H-Aktivierungsbarriere be-

findet. Das bei der Abstraktion gebildete Cr(OH)(O)Cl₂ ist kein guter Radikalfänger, und es wird anschließend schnell durch überschüssiges CrO₂Cl₂ ersetzt (eventuell auch nur formal in einer Redoxreaktion), was zur Situation führt, die in Schema 2 für den Schritt (b) gezeigt ist.

Der letzte Schritt (c) gehört einem Reaktionstypus an, der bereits Gegenstand intensiver Diskussionen war:^[2, 3] Das gebildete Radikal addiert sich an eine Cr^{VI}=O-Funktion und liefert damit ein O=Cr^V-Alkoxid. Genau diese Art der Reaktivität, die sich nun in der Bildung von **3** manifestiert hat, war vorgeschlagen worden,^[2, 3] um das Auftreten von Alkoholen in den Produktpaletten der CrO₂Cl₂-Alkanoxidationen zu erklären (siehe oben; die Hydrolyse von **3** liefert – wie erwartet – das entsprechende α -Hydroxyketon in guten Ausbeuten). Die Addition organischer Radikale an d⁰-M=O-Bindungen war zuvor auch bei anderen Prozessen als Elementarschritt postuliert worden, beispielsweise 1) um plausibel zu machen, daß CrO₄²⁻ und MnO₄⁻ Radikalfänger darstellen,^[4] 2) um die Bildung von Acrolein bei der Propenoxidation an MoO₃/Bi₂O₃-Katalysatoren zu erklären (bei der nachweislich Allylradikale eine Rolle spielen)^[11] oder auch 3) um den Elektronentransfer von Methylradikalen auf d⁰-Metallionen während der Methanoxidation an Metallocid-Oberflächen^[12] und in der Gasphase^[13] zu verstehen. Diese Arbeit erbringt nun einen Beleg für diesen fundamentalen Reaktionstyp durch die Identifizierung eines molekularen Primärprodukts (**3**), dessen Isolierung und Charakterisierung nach der Umsetzung von BAE mit CrO₂Cl₂ aufgrund spezieller vorteilhafter Gegebenheiten möglich wurde.

Experimentelles

3·CH₂Cl₂: Eine Lösung von 2.00 g (7.03 mmol) BAE^[9] in 20 mL CH₂Cl₂ wird auf -196°C gekühlt, und 3.25 g (20.98 mmol) CrO₂Cl₂ werden auf der Oberfläche des eingefrorenen Blocks kondensiert. Die Mischung wird auf 0°C erwärmt und 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Ohne weiteres Erwärmen werden alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt, und der nach dem Waschen mit *n*-Hexan erhaltene braune Rückstand wird mit CH₂Cl₂ aufgenommen. Beim Kühlen des Filtrats scheidet sich reines **3·CH₂Cl₂** in Form von braunen Kristallen ab. Ausbeute: 2.60 g, 70.7%. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1568(s) (ν (C=O)), 988(vs) (ν (Cr=O)) cm⁻¹; ESR (298 K): g = 1.9864, ΔH_{pp} = 20.6 G.

Eingegangen am 16. April 1999 [Z 13285]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3037–3039

Stichwörter: Alkoxide • Chrom • Epoxide • Oxidationen • Radikale

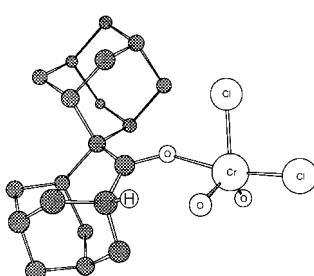


Abbildung 2. Struktur von **2** nach der Optimierung mit DFT-Methoden (B3LYP, LANL2DZ); $d(\text{Cr=O}\cdots\text{H}_a)$ = 2.18 Å.

- [1] H. K. Singh in *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism, and Biochemistry*, (Hrsg.: R. R. Ortiz de Montellano), Plenum, New York, 1986.
- [2] J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 441.
- [3] G. K. Cook, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1855; G. K. Cook, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7139; J. M. Mayer, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3273; K. Wang, J. M. Mayer, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4248.
- [4] M. Al-Sheikhly, W. L. McLaughlin, *Radiat. Phys. Chem.* **1991**, *38*, 203; S. Steenken, P. Neta, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1244.
- [5] C. Limberg, S. Cunsakis, A. Frick, *Chem. Commun.* **1998**, 225; C. Limberg, T. Wistuba, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6169.
- [6] A. Leo, F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4383.
- [7] **3·CH₂Cl₂:** C₂₀H₂₇Cl₂CrO₃·CH₂Cl₂, M_r = 523.26, monoklin, Raumgruppe C2/c, Z = 8, a = 22.574(5), b = 10.534(2), c = 20.629(4) Å, β =

117.06(3), $V=4368.5(15)$ Å³, $4.1 < 2\theta < 52.1^\circ$, ω -Scan, $T=200$ K, $\rho_{\text{ber.}} = 1.591$ g cm⁻³, 34592 gemessene, 4300 unabhängige und 3534 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Lp-Korrektur ($\mu = 1.035$ mm⁻¹), 264 verfeinerte Parameter mit $R = 0.032$, max./min. Restelektronendichte 0.404/–0.309 e Å⁻³; Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-115684“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] a) M. Krumpole, B. G. DeBoer, J. Rocek, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 145; b) zu Salen-Komplexen siehe: E. G. Samsel, K. Srinivasan, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7606; K. Srinivasan, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4671; c) H. Nishino, J. K. Kochi, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174*, 93.
- [9] G. B. Gill, D. Hands, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 181; H. Wynberg, E. Boelema, J. H. Wieringa, J. Strating, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3613.
- [10] S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* **1993**, *366*, 529.
- [11] Übersicht: R. K. Grasselli, J. D. Burrough, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**, *23*, 394.
- [12] Y. Tong, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4741.
- [13] I. Kretschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6253.

Hochgeordnete kolumnare Strukturen von Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen – Synthese, Röntgenbeugung und heteronukleare Multiquanten-Festkörper-NMR-Untersuchungen**

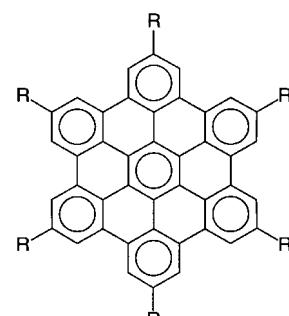
Andreas Fechtenkötter, Kay Saalwächter, Martha A. Harbison, Klaus Müllen* und Hans Wolfgang Spiess*

Die Herstellung neuer Funktionsmaterialien stellt Anforderungen an eine geschickte Strukturentwicklung und eine gezielte Synthese der Ausgangsverbindungen in hohen Ausbeuten. Darüber hinaus werden Methoden benötigt, die eine eindeutige Charakterisierung ihrer Überstrukturen im Festkörper ermöglichen.^[1] Eine interdisziplinäre Verknüpfung verschiedener moderner physikalischer Charakterisierungsmethoden, eng verbunden mit der präparativen Arbeit, ist eine wichtige Voraussetzung. In dieser Arbeit zeigen wir das Ergebnis einer solchen Zusammenarbeit anhand der Entwicklung neuer kolumnarer Strukturen.

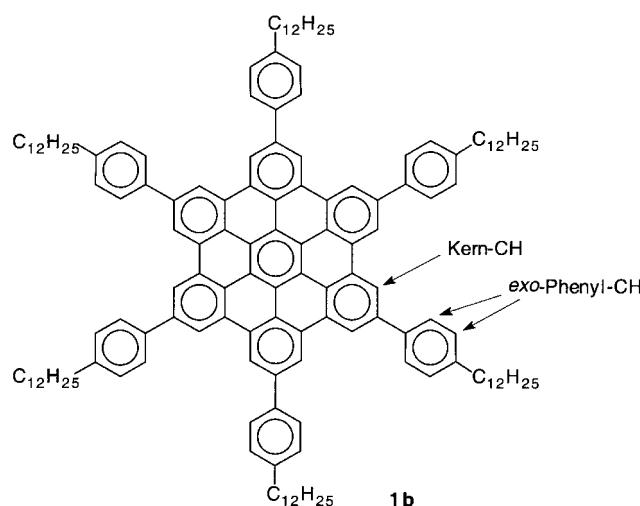
[*] Prof. Dr. K. Müllen, Prof. Dr. H. W. Spiess, A. Fechtenkötter, K. Saalwächter, M. A. Harbison
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, D-55021 Mainz
Fax: (+49) 6131-379-320

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 262), von der Europäischen Kommission (TMR-Projekt „SISI-TOMAS“) und von der Volkswagenstiftung gefördert. Die Autoren danken Steven P. Brown und Ingo Schnell für hilfreiche Diskussionen, J. Diederich Brand für die Synthese von HBC-C₁₂ und Christoph Kayser für die Röntgenbeugungsdaten von HBC-C₁₂.

Hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBC) **1** mit langketigen Alkylsubstituenten, z. B. C₁₂H₂₅ (HBC-C₁₂, **1a**) oder C₁₄H₂₉, sind auf Grund des ungewöhnlich großen Stabilitätsbereichs ihrer flüssigkristallinen Phasen und ihrer bemerkenswerten physikalischen, elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften von großer Bedeutung. Ein Beispiel hierfür ist die sehr hohe eindimensionale Ladungsträgerbeweglichkeit.^[2] Zusätzlich hat HBC-C₁₂ die Fähigkeit, Adsorbschichten auf Graphit zu bilden, die z. B. mittels Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM) untersucht werden konnten.^[3] Diese substituierten HBCs bilden kolumnare Flüssigkristalle,^[4] in denen der aromatische Kern eine schnelle axiale Rotation im μ -Bereich vollführt. Festgestellt wurde jedoch auch, daß der Ordnungsparameter der Scheiben, $S = 0.84$, merklich kleiner ist als bei anderen kolumnaren Diskoten.^[5] Da eine hohe Mobilität und eine niedrige Ordnung die Ladungsträgerbeweglichkeit begrenzen, haben wir uns zum Ziel gesetzt, eine weniger mobile Mesostruktur mit gleichzeitig verbesserter hexagonaler kolumnarer Ordnung zu synthetisieren. Auf Basis dieser Überlegungen wurden Phenylringe zwischen die planare HBC-Scheibe und die äußeren Alkylketten eingeschoben. Im folgenden berichten wir nun über die Synthese von Hexa(*para*-dodecylphenyl)-substituiertem HBC (HBC-PhC₁₂, **1b**) und die Untersuchung von Ordnung und Mobilität in der Mesophase durch Röntgenbeugung und Festkörper-NMR-Spektroskopie.



1 ($R = H$)
1a ($R = n\text{-}C_{12}\text{H}_{25}$)



Die Synthese von HBC-PhC₁₂ ist in Schema 1 dargestellt. Zunächst wurde dabei in einer Grignard-Reaktion nach Kumada, katalysiert mit [PdCl₂(dppf)]^[6] (dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen), 4,4'-Dibromtolan **2** mit 4-Dodecylphenylmagnesiumbromid umgesetzt. Diese Reaktion lieferte Di(4-dodecylbiphenyl)acetylen **3** in 75 % Ausbeute.