

5-Methyloctalone **8** (Verhältnis der **5a**, **5b** und **6b** entsprechenden Isomere = 3:6:1).

Das hier vorgestellte Konzept intramolekularer Diels-Alder-Reaktionen via **1** sollte nicht nur den raschen und stereoselektiven Aufbau von Terpenen wie  $\alpha$ -Eudesmol **9**<sup>[8]</sup> ermöglichen, sondern könnte auch zur Synthese komplexerer Naturstoffe vom Compactin- oder Mevinolin-Typ<sup>[9]</sup> geeignet sein.

Eingegangen am 21. Juli,  
veränderte Fassung am 16. September 1986 [Z 1866]

CAS-Registry-Nummern:

**1**: 90288-82-7 / **3**: 105140-87-2 / **5a**: 105140-88-3 / **5b**: 105140-89-4 / **6a**: 105140-90-7 / **6b**: 105140-91-8 / **7**: 105140-92-9 / **8**: 105140-93-0 / 5-Brom-3-methyl-1,3-pentadien: 42162-66-3.

- [1] E. L. Grimm, R. Zschiesche, H.-U. Reißig, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5543. Zur Isolierung von **2** siehe E. Kunkel, I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 802.
- [2] So kann aus **2** in drei Stufen der Pflanzeninhaltsstoff Norbisabolid (4-Methyl-4-(4-methyl-3-cyclohexenyl)- $\gamma$ -butyrolacton, siehe z. B. C. Gardrat, *Synth. Commun.* **14** (1984) 1191, zit. Lit.) mit ca. 30% Gesamtausbeute hergestellt werden.
- [3] Neueste Übersichten: a) E. Ciganek, *Org. React. (NY)* **32** (1984) 4; b) A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 183; c) D. F. Taber: *Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer, Berlin 1984.
- [4] I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 531.
- [5] Charakteristisch sind insbesondere die chemischen Verschiebungen  $\delta$  von C2 (t), C3 (d), C4a (d) und C8a (d): **5a**: 42.8, 39.3, 35.6, 46.3; **5b**: 41.2, 40.2, 35.6, 48.6; **6b**: 42.8, 42.8, 40.8, 51.2.
- [6] H.-U. Reißig, R. Zschiesche, unveröffentlicht.
- [7] Zur *endo*-Cycloaddition des **4** entsprechenden Trienons ohne Methoxycarbonylgruppe siehe W. Oppolzer, R. L. Snowden, D. P. Simmons, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2022; J. L. Gras, H. Bertrand, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4549.
- [8] Zur Synthese von ( $\pm$ )- $\alpha$ -Eudesmol siehe M. A. Schwartz, A. M. Willbrand, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1359, zit. Lit.
- [9] S. J. Hecker, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5159, zit. Lit.

## Schnelle Ionenleitung in $\text{LiI} \cdot 4 \text{Methanol}$ : $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^+ \text{I}^-$

Von Werner Weppner, Wilfried Welzel, Rüdiger Kniep  
und Albrecht Rabenau\*

Die Kenntnis des Ionentransports in Festkörpern ist von grundsätzlicher Bedeutung sowohl zum mikroskopischen Verständnis von Materialeigenschaften als auch von praktischem Interesse für die Anwendung in galvanischen Festkörperzellen<sup>[1]</sup>. Besondere Aufmerksamkeit gilt festen Li-

thium-Ionenleitern wegen des geringen Atomgewichts des Lithiums und der hohen negativen Gibbschen Bildungsenergie vieler Lithiumverbindungen im Hinblick auf Energiespeicher hoher Energiedichte. Bisher hat sich nur bei  $\text{Li}_3\text{N}$  eine außergewöhnlich hohe Leitfähigkeit bei Raumtemperatur nachweisen lassen; die Anwendung von  $\text{Li}_3\text{N}$  ist aber durch eine geringe Zersetzungsspannung eingeschränkt<sup>[2]</sup>. Daher sind Lithiumzellen unter Verwendung fester Ionenleiter bisher nur mit Dünnschicht-Elektrolyten realisiert, unter anderem in Herzschrittmacherbatterien<sup>[2]</sup> mit einem Charge-Transfer-Komplex, z. B. in der Zellkombination  $\text{Li}/\text{LiI}/1\text{-Butylpyridiniumpolyiodid}$ .

Auf der Suche nach schnellen festen Lithium-Ionenleitern haben wir Verbindungen der Systeme Lithiumhalogenid-Alkohol untersucht<sup>[3]</sup>. Als Hinweis auf eine hohe Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur dienten die bereits beschriebene hohe Duktilität und die niedrigen Schmelzpunkte einer Reihe fester Phasen dieser Systeme<sup>[4,5]</sup>. Wir berichten über das Phasendiagramm des Systems  $\text{LiI}-\text{CH}_3\text{OH}$  sowie über Leitfähigkeit und Kristallstruktur der am besten leitenden Phase,  $\text{LiI} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ .

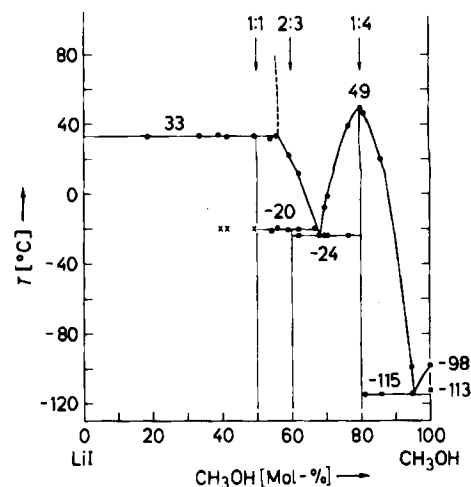


Abb. 1. Phasenbeziehungen im System  $\text{LiI}-\text{CH}_3\text{OH}$ . Erläuterungen im Text und in [6].

Nach früheren Untersuchungen bildet Lithiumiodid mit Methanol Addukte in den Molverhältnissen 1:1, 1:3 und 1:4<sup>[4,5]</sup>. Unsere mit der Differenzthermoanalyse (DTA) und mit Röntgenmethoden durchgeführte Bestimmung der Phasengleichgewichte auf dem Schnitt  $\text{LiI}-\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>[6]</sup> (Abb. 1) zeigt ein quasibinäres System und bestätigt die Existenz der 1:1- ( $F_p = 33^\circ\text{C}$ , inkongruent) und 1:4-Verbindung ( $F_p = 49^\circ\text{C}$ , kongruent). Eine Verbindung mit 1:3-Zusammensetzung<sup>[5]</sup> wurde nicht beobachtet; die Untersuchungen deuten dagegen auf eine zusätzliche (neue) 2:3-Phase ( $F_p = -20^\circ\text{C}$ , inkongruent).

Leitfähigkeitsuntersuchungen an polykristallinen Proben der Verbindung  $\text{LiI} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>[7]</sup> (Abb. 2) ergaben eine rein ionische Leitung mit der bisher höchsten bei Raumtemperatur gemessenen Leitfähigkeit (Abb. 3). Die Ionenleitfähigkeit hat bei  $25^\circ\text{C}$  einen Wert von  $2.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  mit einer Aktivierungsenergie von 0.36 eV. Für abgeschreckte (glasartige) Proben ergeben sich Leitfähigkeiten, die ein bis zwei Zehnerpotenzen niedriger sind. Die mit Lithiumanoden und verschiedenen Kathoden ( $\text{TiS}_2$ ,  $\text{PbI}_2$  und  $\text{MnO}_2$ ) versuchsweise hergestellten galvanischen Zellen ergaben die erwarteten EMK-Werte. Die EMK ent-

\* Prof. Dr. A. Rabenau, Priv.-Doz. Dr. W. Weppner, Dipl.-Chem. W. Welzel [\*], Prof. Dr. R. Kniep [\*] Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[\*] Permanente Adresse: Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

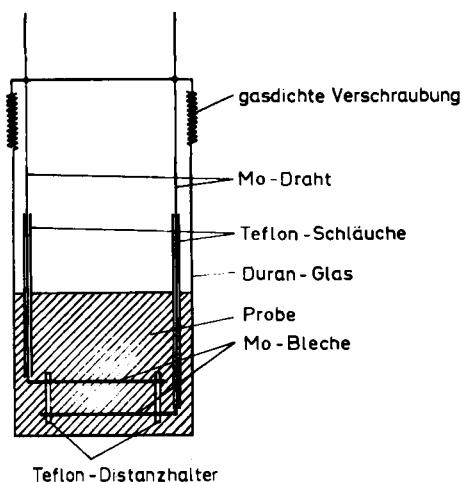


Abb. 2. Versuchsanordnung zur Messung der Leitfähigkeit (vgl. [7]).

spricht der einer Lithium-Konzentrationskette. Im Unterschied zu Methanol scheint  $\text{LiI} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  nicht mit Lithium zu reagieren.

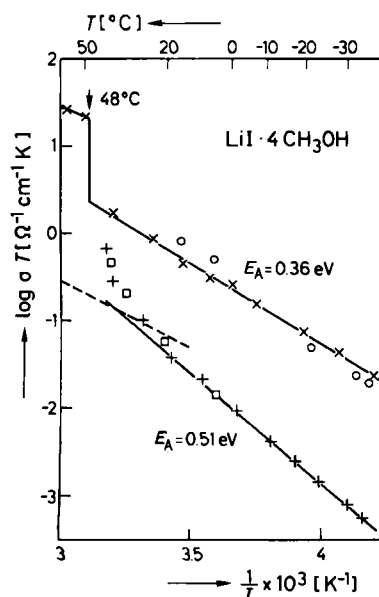


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von  $\text{LiI} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  (vgl. [7]). Das Produkt aus Leitfähigkeit  $\sigma$  und absoluter Temperatur  $T$  ist logarithmisch gegenüber der inversen absoluten Temperatur aufgetragen (Arrhenius-Verhalten). Die für verschiedene Proben erhaltenen Meßwerte sind durch unterschiedliche Symbole dargestellt. Die untere Kurve wurde für abgeschreckte (glasartige) Festkörper erhalten. Zum Vergleich ist die Leitfähigkeit von  $\text{Li}_3\text{N}$  (polykristallin) [2]) gestrichelt dargestellt. Der Pfeil oben links deutet auf den Schmelzpunkt.

Einkristalle der hygroskopischen 1:4-Verbindung wurden in Lindemann-Kapillaren aus der Schmelze gezüchtet<sup>[8]</sup>; die Kristallstruktur<sup>[9]</sup> ist in Abbildung 4 dargestellt. Lithium-Ionen sind unter Bildung von  $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^+$ -Einheiten<sup>[10]</sup> tetraedrisch von Sauerstoffatomen der Methanolmoleküle umgeben ( $\text{Li-O}$ : 1.919(5) Å). Die Protonen der OH-Gruppen sind in Wasserstoffbrücken mit Iodid-Ionen fixiert ( $\text{O-H}$ : 0.98(10) Å;  $\text{H} \cdots \text{I}$ : 2.59(10) Å; Winkel  $\text{O-H} \cdots \text{I}$ : 154(9)°). Die Anordnung von Anionen und Kationen in dieser Struktur erinnert an diejenige in der Zinkblende-Struktur (entsprechende Zelle in Abb. 4 gestrichelt; Identitätsperiode: 13.301 Å); die c-Achse ist allerdings um

mehr als die Hälfte komprimiert (6.554 Å; Projektionsrichtung in Abb. 4). Gestauchte Tetraederlücken der Iodmatrix – alternierend besetzt und leer – folgen daher in [001]-Richtung sehr dicht aufeinander, so daß sich hier ein bevorzugter Weg für die Ionenleitung im Kristall anbietet. Daß die hier beschriebene Verbindung nicht mit elementarem Lithium reagiert, läßt sich durch Fixierung der Protonen der OH-Gruppen in Wasserstoffbrücken mit Iod-Ionen erklären.

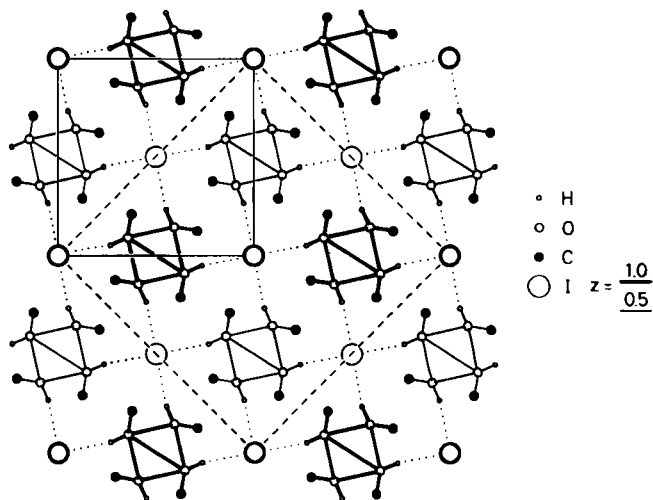


Abb. 4. Projektion auf die Kristallstruktur von  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{I}$ . Blickrichtung entlang [001]. Schwerpunkte der  $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^+$ -Tetraeder in  $z=0.75$  (dick) und  $z=0.25$  (dünn). Die Lithium-Ionen in den Zentren der Tetraeder sind nicht gezeichnet. Weitere Erläuterungen im Text.

Insgesamt sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen und der Kristallstrukturanalyse konsistent zu vereinbaren, wenn man annimmt, daß die Ionenleitung im Kristall auf der Beweglichkeit komplexer solvatisierter Kationen  $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^+$  beruht.

Eingegangen am 23. Juli 1986 [Z 1871]

- [1] W. Weppner, P. Hartwig, A. Rabenau, *J. Power Sources* 6 (1981) 251.
- [2] A. Rabenau, *Solid State Ionics* 6 (1982) 277.
- [3] B. Schoch, E. Hartmann, W. Weppner, *Solid State Ionics* 18, 19 (1986) 529.
- [4] F. Oschatz, *Dissertation*, Universität Jena 1926.
- [5] W. E. S. Turner, C. C. Bisset, *J. Chem. Soc.* 103 (1913) 1904.
- [6] **Probenpräparation und DTA-Messungen:**  $\text{LiI}$  (Cerac, 99%; bei 250°C im Vakuum nachgetrocknet) wurde in DTA-Ampullen aus Duran-Glas mit Thermoelement-Innenführung in definierter Menge vorgelegt und Methanol (Baker, > 99.5%; über Mg destilliert) mit einer Dosierspritze bis zu einem Füllungsgrad von ca. 80% zugesetzt; Probenvolumina ca. 1 cm<sup>3</sup>. Alle Arbeiten unter trockenem Argon; Zusammensetzung der Proben (siehe Meßpunkte in Abb. 1) durch Rückwägung nach Abschmelzen der Ampullen. Zur Homogenisierung wurden die Proben aufgeschmolzen und danach in einer DTA-Apparatur (J. Oellers, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf 1981) auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgeschreckt. Zur Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben so oft bis zum exothermen Übergang glasig → kristallin aufgeheizt, bis dieser Effekt nicht mehr zu beobachten war. Bei den eigentlichen DTA-Messungen betrug die Aufheizgeschwindigkeit 1.5°C/min (Thermopaar Ni/NiCr; Referenz: Aluminiumoxid-Pulver). Die in Abb. 1 mit x gekennzeichneten Proben ließen sich nicht vollständig homogenisieren; Ursache hierfür ist wahrscheinlich das ausgeprägt inkongruente Schmelzverhalten der 1:1-Phase.
- [7] Zur **Leitfähigkeitsmessung** wurde die Verbindung in einem mit planparallelen Molybdänelektroden versehenen und gasdicht verschlossenen Glasgefäß aufgeschmolzen und anschließend abgekühlt (vgl. Abb. 2). Die Elektroden (Größe etwa 0.7 cm<sup>2</sup>) waren vollkommen eingebettet mit wesentlich größeren Abständen zu allen Oberflächen als zur zweiten Elektrode. Die Zuleitungen aus Molybdän waren mit Teflon-Schläuchen elektrisch isoliert. Alternativ wurden auch Probenkörper als gepreßte Tabletten verwendet. Die Leitfähigkeit wurde impedanzspektroskopisch über einen Frequenzbereich von 10 Hz–200 kHz mit einem Niederfre-

quenz-Impedanzanalysator HP 4192 A gemessen. In der imaginären Impedanzebene ergaben sich Halbkreise, die bis zum Nullpunkt extrapoliert werden konnten und von Geraden mit einem Winkel zu den Achsen von etwa 45° gefolgt wurden. Für die Analyse konnte daher ein einfacher Debyescher Ersatzschaltkreis verwendet werden. Zur Kontrolle der ionischen Leitung wurden Gleichstrom-Polarisationsmessungen [11] in einem Spannungsbereich 0–1 V durchgeführt.

[8] Zur Kristallzucht wurde  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{I}$  in einer Lindemann-Kapillare (Durchmesser 0.5 mm) durch einen senkrecht auffallenden Wärmegastrom in einer Länge von etwa 0.5 cm aufgeschmolzen ( $T_{\text{max}} = 60^\circ\text{C}$ ) und mit  $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$  abgekühlt.

[9] *Kristallographische Angaben:*  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{I}$ ; 517 (507) Reflexe (Syntex R3,  $\text{MoK}\alpha$ , Raumtemperatur. Die Autoren danken Dr. K. Peters für Messungen am Einkristalldiffraktometer);  $R = 0.030$ ; tetragonal,  $I4$ ;  $a = 9.405(5)$ ,  $c = 6.554(4)$  Å;  $Z = 2$ . Das Proton der OH-Gruppe wurde bei  $R = 0.031$  über eine Differenz-Fourier-Synthese ermittelt; Protonen der Methylgruppe konnten nicht bestimmt werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52181, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] Zur Stabilität von  $\text{LiI} - \text{CH}_3\text{OH}$ -Clustern in der Gasphase: T. P. Martin, T. Bergmann, *J. Phys. Chem.*, im Druck.

[11] C. Wagner, *Proc. Int. Comm. Electrochem. Thermodyn. Kinetics (CITCE)*, Lindau 1955, Butterworth, London 1957, S. 361.

## Synthese eines vierfach aufgeweiteten Porphyrins mit extrem hohem, diamagnetischem Ringstromeffekt\*\*

Von Martin Gosmann und Burchard Franck\*

Porphyrine enthalten ein aromatisches  $\pi$ -Elektronensystem vom [18]Annulentypp<sup>[1]</sup>. Wie die Annulene zeigen sie im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einen diamagnetischen Ringstrom, der als qualitatives Kriterium für den aromatischen Charakter dient<sup>[2]</sup>. Durch Cyclotetramerisierung des Pyrrolpropenols **3a** gelang uns jetzt die erste Synthese eines vierfach aufgeweiteten Porphyrins **7** mit [26]Annulenstruktur.

Das tief rotviolette **7** zeichnet sich durch den höchsten bisher bei einem cyclisch konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem gefundenen Ringstromeffekt aus (Abb. 1). So beträgt die Verschiebungsdifferenz  $\Delta\delta$  der Resonanzsignale für die inneren ( $\delta = -11.64$ ) und die äußeren Ringprotonen ( $\delta = +13.67$ ) 25.3 ppm! Diese Verschiebungsdifferenz ist doppelt so hoch wie bei [18]Annulen **1** ( $\Delta\delta = 12.1$  ppm)<sup>[7]</sup>. Da **7** somit besonders ausgeprägtes Annulenenverhalten mit der Porphyrinstruktur verbindet, bezeichnen wir es als „[26]Porphyrin“<sup>[3]</sup>.

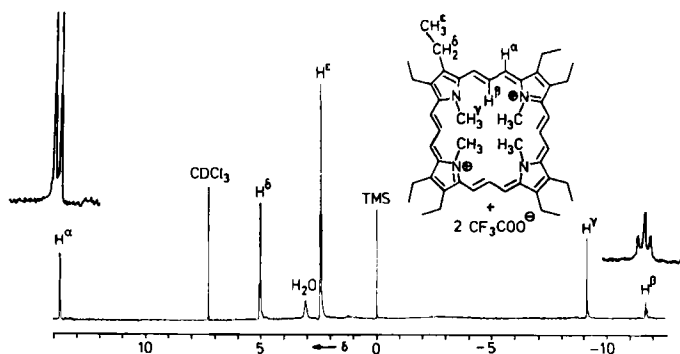
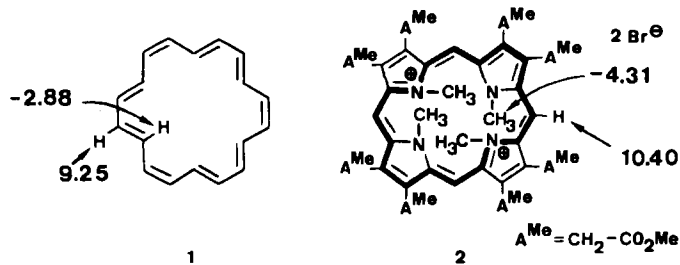


Abb. 1. 300 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des [26]Porphyrins **7b** in  $\text{CDCl}_3$ .

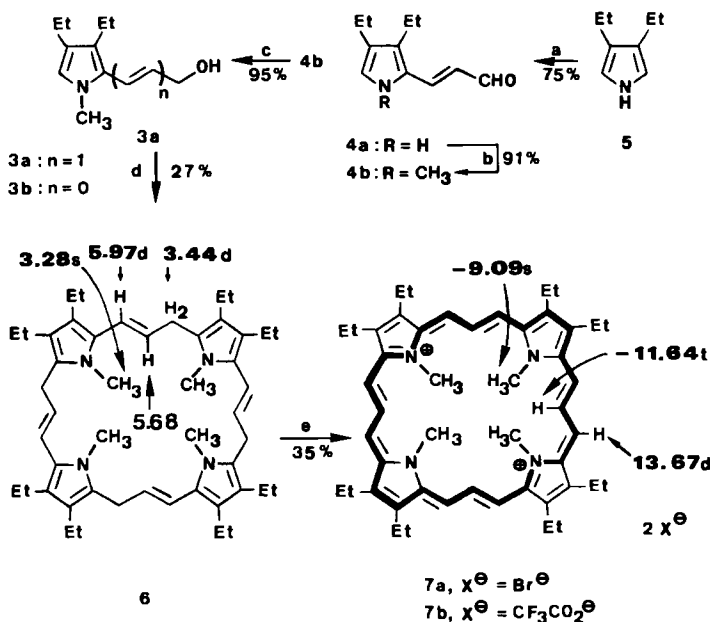
[\*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. M. Gosmann  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléansring 23, D-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale ( $\delta$ -Werte) für innere und äußere Protonen bei [18]Annulen **1** (in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) [7] und beim  $N,N',N'',N'''$ -Tetramethylporphyrin **2** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) [5].

Anlaß zur Synthese von **7** waren die beim  $N,N',N'',N'''$ -Tetramethylporphyrin **2**<sup>[4,5]</sup> im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum festgestellten Ringstromeffekte (Schema 1), die trotz sterischer Hinderung und nichtplanarer Struktur die des [18]Annulens **1** übertreffen. Da beim ringerweiterten [26]Porphyrin **7** die sterische Hinderung in der Ringmitte verringert ist, ließ es einerseits einen darüber hinausgehenden Ringstromeffekt erwarten; andererseits sprachen mehrere Annahmen für ein Ausklingen der Ringstromeffekte bei höheren Annulenen<sup>[6]</sup>.



Schema 2. Synthese des [26]Porphyrins **7** aus 3,4-Diethylpyrrol **5** [9]. Bei **6** und **7** sind  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\delta$ , in  $\text{CDCl}_3$ ) für den Vergleich des diamagnetischen Ringstroms eingetragen. Reaktionsbedingungen: a) 3-(Dimethylamino)acrolein/ $\text{POCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-18^\circ\text{C}$ , 90 min; **4a**: Fp =  $96^\circ\text{C}$ . – b) KOH, Dimethylsulfoxid,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ; **4b**: Fp =  $58^\circ\text{C}$ . – c)  $\text{NaBH}_4$ , Methanol, 30 min. – d) Toluolsulfonsäure, Essigsäure,  $20^\circ\text{C}$ , 30 min; **6**: Fp =  $250^\circ\text{C}$  (Zers.). – e)  $\text{Br}_2/\text{CHCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ .

Als Schlüsselbaustein zur Synthese des [26]Porphyrins **7** (Schema 2) kam das  $N$ -Methyl-pyrrolpropenol **3a** in Betracht. Es ist bekannt, daß sich 2-(Aminomethyl)- und 2-(Hydroxymethyl)-pyrrole vom Typ **3b** in Anlehnung an die Porphyrin-Biosynthese durch säurekatalysierte Cyclotetramerisierung zu Porphyrinogenen kondensieren lassen<sup>[5,8]</sup>. Uns interessierte besonders, ob die erstaunliche Selektivität dieser Reaktion (keine Oligomere, kaum Polymere) auch für die vinyloge Verbindung **3a** gilt.