

vorgegebener Konfiguration in die Reaktion eingebracht wird, folgt zwangsläufig die *syn*-Anordnung an C-6/7, die im Widerspruch zum stereochemischen Ablauf der Hiyama-Addition *achiraler* Allylbromide an α -Alkoxyaldehyde steht^[10]. Damit handelt es sich bei der Bildung von **4** um einen Fall doppelter Stereodifferenzierung mit ungleichsinig (= „mismatched“) wirkenden Reaktanten^[11]. Der Einfluß des Allylbromids übertrifft den des Aldehyds bei weitem.

Nach Debenzylierung und Hydrolyse der Acetaleinheit wird die Trioleinheit von **4** oxidativ abgebaut und die zwei C-Atome kürzere Verbindung ins Lactol umgewandelt, das sich quantitativ zum Lacton **5** (Tabelle 1) oxidieren läßt. Der

Tabelle 1. Analytische Daten einiger Schlüsselverbindungen (für sämtliche Verbindungen liegen korrekte Verbrennungsanalysen vor. ^1H - (^{13}C)-NMR bei 270(62.5) MHz in CDCl_3 mit internem TMS).

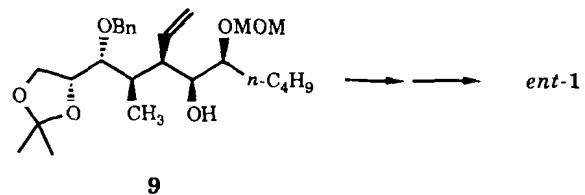
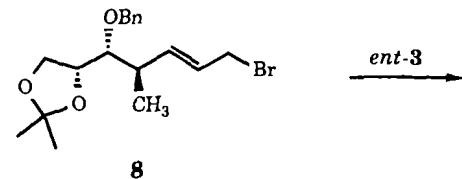
1: ^1H -NMR: $\delta = 0.94$ (t, 3 H, $J = 7.5$ Hz, $n\text{Bu}-\text{CH}_3$), 1.35–1.58 (m, 4 H, $n\text{Bu}-\text{CH}_2$), 1.44 (d, 3 H, $J = 7.5$ Hz, 3-CH₃), 1.85 (mc, 2 H, $n\text{Bu}-\text{CH}_2$), 3.07 (dq, 1 H, $J = 7.5, 1$ Hz, 3-H), 3.13 (dd, 1 H, $J = 6, 1$ Hz, 4-H), 4.54 (ddd, 1 H, $J = 8, 7, 4$ Hz, 6-H), 5.08 (dd, 1 H, $J = 6, 4$ Hz, 5-H). ^{13}C -NMR: $\delta = 13.78, 17.08, 22.37, 27.45, 28.49, 38.33, 48.98, 78.27, 82.37, 174.62, 176.70$. $[\alpha]_D^{20} = -31$ ($c = 0.26$, MeOH), $F_p = 94.5^\circ\text{C}$

4: ^1H -NMR: $\delta = 0.89$ (t, 3 H, $J = 7$ Hz, 11-H), 0.96 (d, 3 H, $J = 7$ Hz, 4-CH₃), 1.12–1.64 (m, 6 H, 8-H, 9-H, 10-H), 1.34, 1.39 (je s, je 3 H, Isopropyliden-CH₃), 2.15 (m, 1 H, 4-H), 2.36 (m, 1 H, $J = 10, 7, 3$ Hz, 5-H), 3.24 (s, 1 H, OH), 3.35 (m, 1 H, 7-H), 3.41 (s, 3 H, MOM-CH₃), 3.66 (m, 1 H, $J = 8, 3$ Hz, 6-H), 3.76 (dd, 1 H, $J = 7, 6$ Hz, 3-H), 3.79 (dd, 1 H, $J = 8, 8$ Hz, 1-H), 4.05 (dd, 1 H, $J = 8, 6$ Hz, 1-H), 4.20 (m, 1 H, $J = 8, 7, 6$ Hz, 2-H), 4.52–4.76 (m, 4 H, MOM-CH₂, Ph-CH₂), 4.96 (dd, 1 H, $J = 17, 2$ Hz, Vinyl-CH₂), 5.14 (dd, 1 H, $J = 10, 2$ Hz, Vinyl-CH₂), 5.80 (ddd, 1 H, $J = 17, 10, 10$ Hz, Vinyl-CH), 7.28 (mc, 5 H, Aryl-H). ^{13}C -NMR: $\delta = 12.73, 13.88, 22.70, 25.33, 26.44, 27.61, 30.23, 35.33, 47.33, 55.78, 67.08, 72.36, 72.60, 75.56, 79.51, 84.39, 98.00, 108.64, 117.64, 127.32, 127.66, 128.13, 136.57, 138.79$. $[\alpha]_D^{20} = +26$ ($c = 1.08$, CHCl_3)

5: ^1H -NMR: $\delta = 0.90$ (t, 3 H, $J = 7$ Hz, 5'-CH₃), 1.19 (d, 3 H, $J = 7$ Hz, 3-CH₃), 1.30 (mc, 4 H, 3'-CH₂, 4'-CH₂), 1.72 (mc, 2 H, 2'-CH₂), 2.88 (mc, 2 H, 3-H, 4-H), 3.38 (s, 3 H, MOM-CH₃), 3.64 (ddd, 1 H, $J = 8, 6, 2$ Hz 1'-H), 4.47 (dd, 1 H, $J = 8, 2$ Hz, 5-H), AB-System: $\delta_A = 4.64$, $\delta_B = 4.70$ (2 H, $J_{AB} = 7$ Hz, MOM-CH₂), 5.22 (dd, 1 H, $J = 16.5, 1.5$ Hz, Vinyl-CH₂), 5.24 (dd, 1 H, $J = 10, 1.5$ Hz, Vinyl-CH₂), 5.88 (ddd, 1 H, $J = 16.5, 10, 10$ Hz, Vinyl-CH). ^{13}C -NMR: $\delta = 13.94, 14.20, 22.77, 27.67, 30.04, 39.44, 51.40, 56.26, 77.14, 80.26, 95.75, 119.66, 133.93, 179.51$. $[\alpha]_D^{20} = -73$ ($c = 0.65$, CHCl_3)

9: ^1H -NMR (Numerierung wie für **4**): $\delta = 0.86$ (t, 3 H, $J = 7$ Hz, 11-H), 0.99 (d, 3 H, $J = 7$ Hz, 4-CH₃), 1.16–1.66 (m, 6 H, 8-H, 9-H, 10-H), 1.40, 1.44 (je s, je 3 H, Isopropyliden-CH₃), 2.06 (m, 1 H, 4-H), 2.42 (ddd, 1 H, $J = 10, 6.5, 4$ Hz 5-H), 3.07 (s, 1 H, OH), 3.40 (mc, 5 H, 6-H, 7-H, MOM-CH₃), 3.62 (dd, 1 H, $J = 7, 4$ Hz, 3-H), 3.75 (dd, 1 H, $J = 8, 8$ Hz, 1-H), 4.07 (dd, 1 H, $J = 8, 7$ Hz, 1-H), 4.36 (ddd, 1 H, $J = 8, 7, 7$ Hz, 2-H), AB-System: $\delta_A = 4.59$, $\delta_B = 4.70$ (2 H, $J_{AB} = 7$ Hz, MOM-CH₂), 5.00 (dd, 1 H, $J = 17.5, 2$ Hz, Vinyl-CH₂), 5.18 (dd, 1 H, $J = 10, 2$ Hz, Vinyl-CH₂), 5.86 (ddd, 1 H, $J = 17.5, 10, 10$ Hz, Vinyl-CH), 7.33 (mc, 5 H, Aryl-H). ^{13}C -NMR: $\delta = 13.83, 15.23, 22.82, 25.64, 26.61, 27.14, 30.60, 37.12, 47.04, 55.85, 66.65, 73.70, 73.74, 78.24, 82.77, 82.84, 97.74, 108.94, 117.85, 127.32, 127.70, 128.17, 136.73, 139.24$. $[\alpha]_D^{20} = +26$ ($c = 1.66$, CHCl_3)

zweite Lactonring wird durch oxidative Spaltung der Vinylgruppe gewonnen. Das so erhaltene Produkt ist laut Schmelzpunkt, Drehwert und ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Daten (Tabelle 1) identisch mit dem Naturstoff^[12], dessen Struktur damit erstmalig bewiesen wurde. Zum Enantiomer gelangt man durch Hiyama-Addition des Allylbromid-Derivats **8** an



ent-3^[5], die zu >97 % das Addukt **9** (Tabelle 1) liefert. **9** wird in Analogie zur Umwandlung von **4** in **1** in **ent-1** überführt.

Eingegangen am 13. Februar 1990 [Z 3795]

[1] N. J. McCorkindale, J. L. C. Wright, P. W. Brian, S. M. Clarke, S. A. Hutchinson, *Tetrahedron Lett.* 1968, 727.

[2] M. Kato, M. Kageyama, R. Tanaka, K. Kuwahara, A. Yoshikoshi, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1932.

[3] R. C. Anderson, B. Fraser-Reid, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3233.

[4] a) Y. Okude, S. Hirano, T. Hiyama, K. Kimura, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3179; b) T. Hiyama, K. Kimura, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 1981 (1981) 1037; c) T. Hiyama, Y. Okude, K. Kimura, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 561.

[5] Über die Synthesen von **2**, **3**, **ent-3** und **8** aus (*R*)-Isopropylidenglycerinaldehyd, die im wesentlichen aus Routineschriften bestehen, werden wir gesondert berichten.

[6] Für ein cyclisch-chirales Hiyama-Reagens siehe S. Hatakeyama, H. Numata, K. Osanai, S. Takano, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 3515.

[7] Wir verwenden die Masamune-Nomenklatur: S. Masamune, S. A. Ali, D. L. Shitman, D. S. Garvey, *Angew. Chem.* 92 (1980) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 557.

[8] Diskussion des Felkin-Anh-Modells siehe J. Mulzer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 16.

[9] C. T. Buse, C. H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1685.

[10] J. Mulzer, T. Schulze, A. Strecker, W. Denzer, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4098.

[11] S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem. 97* (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1.

[12] In [1]: $F_p = 94–94.5^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -31$ (CH_3OH). Wir danken Herrn Dr. McCorkindale, Glasgow, für eine authentische Probe.

Reduktive Spaltung einer Cyclopropan- σ -Bindung bei der Umsetzung von Cyclopropylacetylenen mit elementarem Lithium – ein *cis*-1,2-Dilithioalken als Zwischenstufe **

Von Adalbert Maercker* und Ulrich Girreser

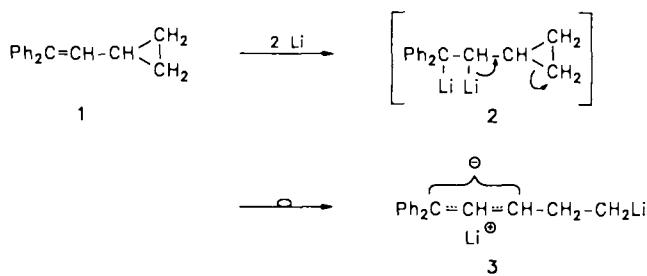
Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Umsetzung von 2-Cyclopropyl-1,1-diphenylethylen **1** mit Lithiummetall wurde erstmalig die Spaltung einer

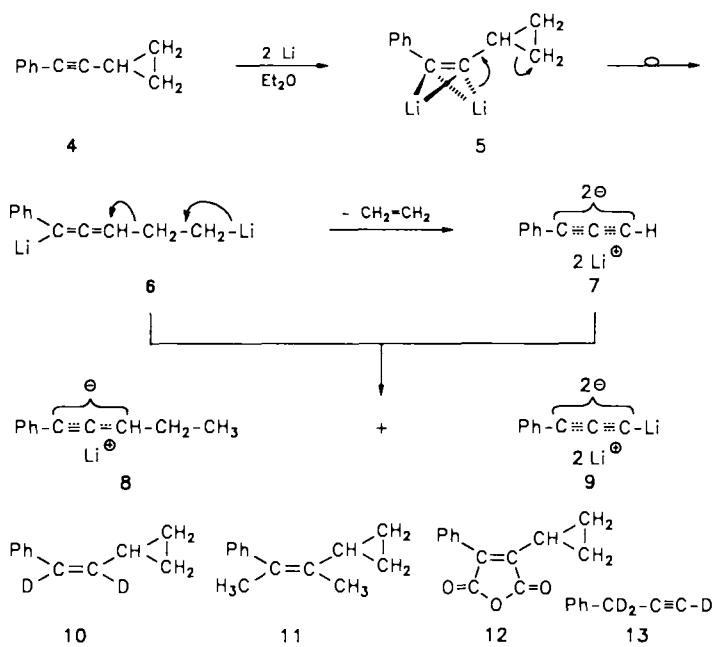
[*] Prof. Dr. A. Maercker, Dipl.-Chem. U. Girreser
Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

[**] Polyliithiumorganische Verbindungen, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 11. Mitteilung: A. Maercker, F. Brauers, W. Brieden, B. Engelen, *J. Organomet. Chem.* 377 (1989) C45.

Cyclopropan- σ -Bindung (zu 3) beobachtet^[11], das postulierte Primäraddukt 2 konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.



Dagegen ließ sich bei der entsprechenden Umsetzung von Cyclopropylphenylacetylen 4 mit elementarem Lithium bei -30 °C in Diethylether das vicinale Dilithioalken 5, dessen Lithiumatome vermutlich verbrückend^[12], in jedem Falle aber ausschließlich *cis*-ständig angeordnet sind, nachweisen. So ergab die Derivatisierung mit CH₃OD, Dimethylsulfat und CO₂ die Produkte 10 (77%)^[13], 11 (83%)^[14] bzw. 12 (22%), ohne daß auch nur Spuren der entsprechenden *trans*-Derivate nachweisbar waren (Tabelle 1).



Die *cis*-Addition von Lithium wurde bisher nur bei Cyclooctin^[5] und unter bestimmten Bedingungen bei Tolan^[6] beobachtet; aliphatische Alkine^[5] reagieren sehr viel langsamer und ausschließlich unter *trans*-Addition.

Oberhalb -30 °C erfolgt eine anionische Ring-Ketten-Umlagerung des Cyclopropylmethyl-Teiles von 5, die offenkettige Dilithiumverbindung 6 ist jedoch ebenso wenig stabil wie 3. Im Gegensatz zu 3 in Diethylether^[11] stabilisiert sich 6 nicht unter Lithiumhydrid-, sondern unter Ethylen-Abspaltung zu 7, einem "Sesquiacetylen"^[7], das anschließend zur bekannten Trilithiumverbindung 9^[8] deprotoniert wird. Nach der Deuterolyse (eine Stunde, Raumtemperatur) isolierte man schließlich 13^[8] in 18% Ausbeute. Daneben entstanden die isomeren Kohlenwasserstoffe Phenylallen (4%) und 1-Phenyl-1-propin (2%), ebenfalls zu jeweils mehr als 80% dreifach deuteriert. Die Fragmentierung von 6 erinnert

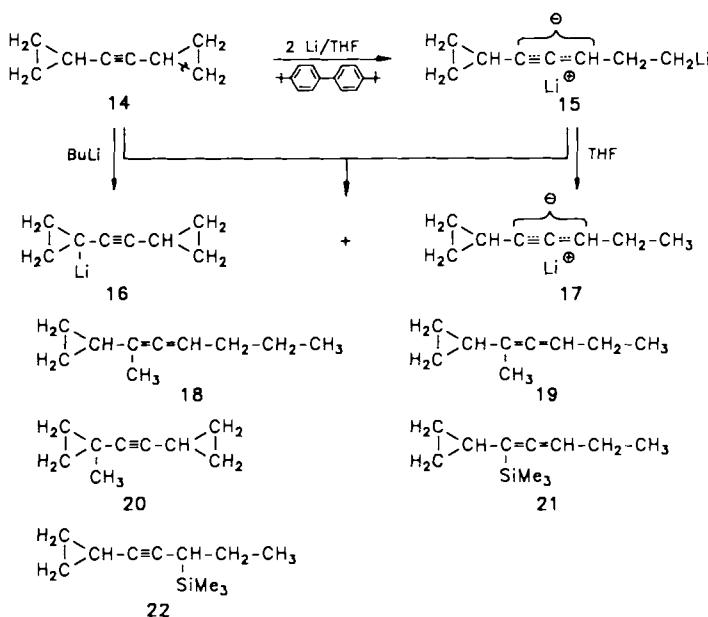
an die Abspaltung von Ethylen aus 3,3-Diphenylpropyllithium unter Bildung von Diphenylmethyllithium^[9].

Ersetzt man die Phenylgruppe in 4 durch einen zweiten Cyclopropylsubstituenten (14), so läßt sich eine Reaktion mit Lithiummetall nicht mehr durchführen. Selbst mehrstündigiges Erhitzen unter Rückfluß in Diethylether oder THF sowie Aktivierung mit Ultraschall brachten keinen Erfolg. Dagegen reagiert 14 schon bei -30 °C glatt mit Lithium-4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl^[10] in THF, wobei sogar katalytische Mengen 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl ausreichen. Das primär zu erwartende 1,2-Dilithioethylen-Derivat ist allerdings nicht faßbar. Die erste nachweisbare Dilithiumverbindung ist 15; sie lieferte bei der Derivatisierung mit Dimethylsulfat neben 1 % des isomeren 1-Hexin-Derivates das Allen 18 in 40% Ausbeute. 15 fragmentiert nicht wie 6 unter Abspaltung von Ethylen, sondern wird wie 3 in THF^[11] allmählich protoniert (Bildung von 17). Teilweise fungiert dabei auch das Edukt 14 als Protonenlieferant, wie die Bildung von wenig 20 (6%) neben dem Hauptprodukt 19 (65%) bei

Tabelle 1. Wichtige physikalische Daten der Verbindungen 10–13 und 18–22 [a].

- 10: ¹H-NMR: δ = 7.55–7.10 (m; C₆H₅), 2.20–1.60 (m; Cyclopropyl-CH), 1.00–0.35 (m; 2 Cyclopropyl-CH₂). - ¹³C-NMR: δ = 137.9, 128.6, 128.1, 126.3 (C₆H₅), 136.2, 126.9 (=CD), 10.9, 8.0 (Cyclopropyl). - IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3045(m), 2250(cm⁻¹). - MS: m/z 146 (M⁺, 59%), 145(31), 131(100), 130(77), 129(45), 117(22), 116(17). - Kp = 40–45 °C/0.3 Torr. - Vgl. [3]
- 11: ¹H-NMR: δ = 7.40–7.10 (m; C₆H₅), 1.99 (m; CH₃), 1.45 (m; CH₃), 1.60–1.10 (m; Cyclopropyl-CH), 0.60–0.30 (m; 2 Cyclopropyl-CH₂). - ¹³C-NMR: δ = 145.2, 128.8, 127.9, 125.7 (C₆H₅), 130.5, 103.4 (=C), 21.5, 12.6 (CH₃), 15.0, 4.6 (Cyclopropyl). - MS: m/z 172 (M⁺, 21%), 157(100), 143(31), 142(50), 129(61), 128(26), 115(30). - Kp = 55–60 °C/0.002 Torr. - Vgl. [4]
- 12: ¹H-NMR: δ = 7.80–7.40 (m; C₆H₅), 2.10–1.90 (m; Cyclopropyl-CH), 1.70–1.00 (m; 2 Cyclopropyl-CH₂). - ¹³C-NMR (20.1 MHz): δ = 164.3, 163.8 (C=O), 144.8, 139.4 (=C), 130.4, 129.4, 128.8, 127.4 (C₆H₅), 10.5, 10.2 (Cyclopropyl). - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060(w), 1820(s), 1755(s) cm⁻¹. - MS: m/z 214 (M⁺, 24%), 142(44), 141(100), 115(67), 63(33), 43(33), 39(25). - Fp = 58–60 °C (aus Ethanol/Wasser).
- 13: ¹H-NMR: δ = 7.35 (s, br; C₆H₅). - ²H-NMR (61.4 MHz, CDCl₃): δ = 3.60 (s; CD₂), 2.20 (s; ≡CD). - ¹³C-NMR (20.1 MHz): δ = 136.0, 128.5, 127.9, 126.7 (C₆H₅), 81.5, 70.2 (=C), 24.3 (CD₂). - MS: m/z 119 (M⁺, 89%), 118(100), 117(50), 91(12), 64(12), 58(1), 51(12). - Vgl. [8]
- 18: ¹H-NMR: δ = 5.10 (m; =CH), 2.10–1.80 (m; =CCH₂), 1.71 (d, ³J = 3.2 Hz; =CCH₃), 1.80–0.95 (m; CH₂Me und Cyclopropyl-CH), 0.92 (t, ³J = 6.7 Hz; CH₂Me), 0.90–0.25 (m; 2 Cyclopropyl-CH₂). - ¹³C-NMR: δ = 200.3 (=C=), 101.9 (=CMe), 91.9 (=CH), 31.6, 22.5, (CH₂), 18.4, 13.7 (CH₃), 13.7, 6.1, 5.8 (Cyclopropyl). - IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3050(m), 1955(w) cm⁻¹. - MS: m/z 136 (M⁺, 4%), 108(57), 107(46), 93(43), 91(68), 79(100), 77(46)
- 19: ¹H-NMR: δ = 5.30–4.95 (m; =CH), 2.20–1.70 (dq, ³J = 7.3, 7.6 Hz; CH₂), 1.72 (d, ³J = 3.1 Hz; =CCH₃), 1.30–0.90 (m; Cyclopropyl-CH), 0.95 (t, ³J = 7.6 Hz; CCH₃), 0.80–0.25 (m; 2 Cyclopropyl-CH₂). - ¹³C-NMR (20.1 MHz): δ = 200.1 (=C=), 102.8 (=CMe), 93.5 (=CH), 22.5 (CH₂), 18.5, 13.8 (CH₃), 13.5, 6.2, 5.7 (Cyclopropyl). - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080(m), 1955(w) cm⁻¹. - MS: m/z 122 (M⁺, 31%), 107(62), 93(42), 91(92), 79(100), 77(65), 39(38). - Korrekte Elementaranalyse
- 20: ¹H-NMR: δ = 1.18 (s; CH₃), 1.30–0.90 (m; Cyclopropyl-CH), 0.90–0.40 (m; 4 Cyclopropyl-CH₂). - ¹³C-NMR (20.1 MHz): δ = 81.9, 79.1 (=C), 16.4 (CH₃), 24.8, 8.2, 7.2, 0.1 (Cyclopropyl). - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3090(s), 2980(vs), 2240(vw) cm⁻¹. - MS: m/z 120 (M⁺, 5%), 116(76), 91(100), 79(49), 78(46), 77(43), 51(41). - Kp = 46–48 °C/10 Torr. - Korrekte Elementaranalyse
- 21: ¹H-NMR: δ = 4.96 (td, ³J = 6.2, ²J = 2.0 Hz; =CH), 1.93 (qd, ³J = 6.2, 7.0 Hz; CH₂), 1.20–0.90 (m; Cyclopropyl-CH), 0.94 (t, ³J = 7.0 Hz; CH₃), 0.80–0.20 (2 m; 2 Cyclopropyl-CH₂), 0.13 (s; Si(CH₃)₃). - ¹³C-NMR: δ = 203.1 (=C=), 101.4, 89.4 (=C), 21.5 (CH₂), 13.9 (CH₃), 9.5, 7.8, 6.9 (Cyclopropyl), -1.4 (Si(CH₃)₃). - IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3090(m), 1925(s), 1240(s) cm⁻¹. - MS: m/z 180 (M⁺, 10%), 123(8), 106(12), 74(13), 73(100), 59(15), 45(14)
- 22: ¹H-NMR: δ = 1.60–1.20 (m; CHCH₂), 1.20–0.90 (m; Cyclopropyl-CH und CH₃), 0.80–0.50 (m; 2 Cyclopropyl-CH₂), 0.05 (s; Si(CH₃)₃). - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 84.1, 77.1 (=C), 22.8 (CH₂), 14.4 (CH₃), 22.0, 8.4 (Cyclopropyl), -0.1 (SiCH), -3.1 (Si(CH₃)₃). - IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3100(m), 2200(vw), 1250(s) cm⁻¹. - MS: m/z 180 (M⁺, 9%), 123(13), 106(18), 74(13), 73(100), 59(21), 45(13)

[a] 80 MHz-¹H- und 100.6 MHz-¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃, wenn nichts anderes angegeben; 70 eV-Massenspektren.



der Derivatisierung mit Dimethylsulfat (12 Stunden, 0 °C, Tabelle 1) zeigt. Die Lithiumverbindung **16** konnte auch durch Deprotonierung von **14** mit *n*-Butyllithium in 80% Ausbeute erhalten werden^[11]. Hauptprodukt der Methylierung ist auch hier das Allen **19**, nur in Spuren (3%) wird das isomere 1-Cyclopropyl-3-methyl-1-pentin gebildet. Dies ändert sich bei der Derivatisierung von **17** mit Chlortrimethylsilan, die neben dem Allen **21** (30%) das Alkin **22** (15%) (Tabelle 1) liefert. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß der zweite Cyclopropanring unter den gewählten Bedingungen nicht geöffnet wird.

Arbeitsvorschriften

5: Zu 0.7 g (100 mmol) Lithiumpulver (2% Natrium) [12], suspendiert in 130 mL wasserfreiem Diethylether, tropft man unter Argon zunächst bei 0 °C etwa 5% einer Lösung von 2.0 g (14 mmol) **4** [13] in 20 mL Diethylether. Nach dem „Anspringen“ der Reaktion (Gelbfärbung der Reaktionsmischung) wird die restliche Lösung bei –30 °C zugegeben. Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist es extrem wichtig, daß dies sehr langsam geschieht, am besten mit einem Spritzen-Dosier-System (z. B. INFORS AG, Bottmingen, Schweiz) im Verlaufe von 6 h. Anschließend röhrt man noch 1 h bei –30 °C und filtriert dann die tiefrote Lösung unter Schutzgas vom überschüssigen Lithium ab. Die Derivatisierung erfolgt zweckmäßig bei –70 °C. Ausbeute: 77–83%.

15: 0.5 g (2 mmol) 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl werden mit 0.5 g (70 mmol) Lithiumpulver (2% Natrium) [12] in 80 mL wasserfreiem THF 2 h bei 0 °C geführt. Zu der tiefgrünen Lösung gibt man bei –30 °C unter Argon mit einem Spritzen-Dosier-System innerhalb von 6 h 1.05 g (10 mmol) **14** [11] in 20 mL THF und röhrt noch 1 h bei –30 °C. Nach Abfiltrieren vom überschüssigen Lithium wird bei –80 °C unter Schutzgas derivatisiert. Ausbeute: 41% **15** neben 16% Edukt **14**, 15% **17** und 7% **16**. Bei einer Reaktionstemperatur von –45 °C entstehen nur 7% **17** und 2% **16** neben 31% **15**, doch verbleiben hier 41% Edukt **14** (Rest vermutlich jeweils polymer).

Eingegangen am 9. Januar 1990 [Z 3727]

CAS-Registry-Nummern:

4, 21777-85-5; **5**, 127063-70-1; **10**, 127063-71-2; **11**, 52692-56-5; **12**, 127063-72-3; **13**, 10147-10-1; **14**, 27998-49-8; **15**, 127063-73-4; **16**, 39225-18-8; **17**, 127063-78-9; **18**, 127063-74-5; **19**, 127063-75-6; **20**, 67538-98-1; **21**, 127063-76-7; **22**, 127063-77-8; **Li**, 7439-93-2.

- [1] A. Maercker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 732 (1970) 151.
- [2] Vgl. ab-initio-Rechnungen am unsubstituierten *cis*-1,2-Dilithioethylen: P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, A. J. Kos, T. Clark, J. A. Pople, *Angew. Chem.* 98 (1986) 164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 169.
- [3] Für die deuteriumfreie Verbindung vgl. G. M. Underwood, A. K. Chan, T. Green, C. T. Watts, C. A. Kingsbury, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 2735.
- [4] Für das entsprechende *E/Z*-Gemisch vgl. G. A. Olah, P. W. Westerman, J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3548.
- [5] A. Maercker, T. Graule, U. Girreser, *Angew. Chem.* 98 (1986) 174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 167.

- [6] G. Levin, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2268.
- [7] J. Klein, S. Brenner, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3094; J. Klein, J. Y. Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 576.
- [8] J. E. Mulvaney, T. L. Folk, D. J. Newton, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 1674.
- [9] A. Maercker, M. Passlack, *Chem. Ber.* 116 (1983) 710.
- [10] P. K. Freeman, L. L. Hutchinson, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1924; *ibid.* 48 (1983) 4705.
- [11] G. Köbrich, D. Merkel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 761 (1972) 50.
- [12] A. Maercker, M. Theis, *Organomet. Synth.* 3 (1986) 378.
- [13] M. Hanack, E. Weber, *Chem. Ber.* 116 (1983) 777.

Asymmetrische, heterodinukleare Komplexe [L'Ru(μ-O)(μ-CH₃CO₂)₂ML]²⁺ (M = Fe, Mn, V); Elektronenstruktur und Magnetismus**

Von Rainer Hotzelmann, Karl Wieghardt*, Ulrich Flörke und Hans-Jürgen Haupt

Professor Wolfgang R. Roth zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung, daß in einigen eisen- und manganhaltigen Metalloproteinen das aktive Zentrum aus einer zweikernigen μ-Oxo-bis(μ-carboxylato)dimetall(III)-Einheit besteht^[1, 2], haben Anorganiker niedermolekulare Modellkomplexe synthetisiert, ihre Strukturen aufgeklärt sowie die elektronischen Verhältnisse und den Magnetismus untersucht. Wir haben uns besonders um die Aufklärung des Mechanismus der Spinaustauschkopplung zwischen den beiden paramagnetischen Metallzentren bemüht. In der homodinuklearen Reihe [L'₂M'₂(μ-O)(μ-CH₃CO₂)₂]²⁺ (L' = N,N',N"-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanonan)^[3–7] kommt es je nach d-Elektronenkonfiguration der Metall-Ionen zu antiferromagnetischer oder ferromagnetischer Kopplung (Tabelle 1). Um die für die Spinaustauschkopplung wichtigen (= magnetischen) Orbitale in diesem Strukturtyp zu identifizieren, haben wir begonnen, heterodinukleare Komplexe dieses Typs herzustellen und ihren Magnetismus zu studieren^[8].

Tabelle 1. Strukturelle und magnetische Eigenschaften homodinukleärer [L'₂M'₂(μ-O)(μ-CH₃CO₂)₂]²⁺-Komplexe[a].

M	M-O-OxO [Å]	M···M [Å]	M-O-M [°]	J [cm ⁻¹] [b]	Lit.
Ti ^{III} (d ¹)	1.81(2)	3.20(1)	122.7(8)	diamagnetisch	[3]
V ^{III} (d ²)	1.792(4)	3.250(2)	130.2(2)	> +200	[4]
Mn ^{III} (d ⁴ , h.s.)[c]	1.810(4)	3.084(3)	120.9(1)	+9	[5]
Fe ^{III} (d ⁵ , h.s.)[c]	1.800(3)	3.120(3)	119.7(2)	–119	[6]
Ru ^{III} (d ⁵ , l.s.)[c]	1.884(2)	3.258(1)	119.7(2)	diamagnetisch	[7]

[a] L' = N,N',N"-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanonan. [b] H = –2JS₁ · S₂.

[c] h. s. = high spin; l. s. = low spin.

In zweikernigen, linear oxoverbrückten Komplexen mit Chrom(III) (d³) wird die starke antiferromagnetische Kopplung (S = 0-Grundzustand) der Überlappung je eines t_{2g}-d-

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. R. Hotzelmann
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum
Dr. U. Flörke, Prof. Dr. H.-J. Haupt
Lehrstuhl für Allgemeine Anorganische und Analytische Chemie
der Universität-Gesamthochschule
D-4790 Paderborn

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert –
L' = N,N',N"-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanonan, L = 1,4,7-Triazacyclonanonan.