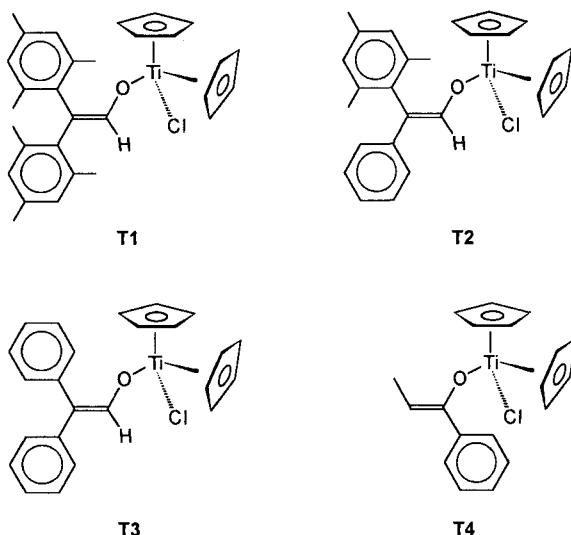


- [17] M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92, Revision C, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
- [18] Die Geometrien wurden auf dem HF- und MP2-Niveau unter Verwendung eines 6-31G\*-Basisatzes optimiert. Um die Umgebung der Kationen nachzubilden, wurden die Berechnungen mit Na<sup>+</sup>-Ionen durchgeführt, die durch ein effektives Kern-Pseudopotential beschrieben wurden (siehe G. Frapper, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, F. Volatron, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12164).
- [19] Siehe zum Beispiel: C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1873, zit. Lit.
- [20] G. Frapper, G. Boucekkine, B. Zouchoune, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] Die Synthese und Charakterisierung von eindimensionalem Carbin ist behauptet worden. Siehe zum Beispiel: a) A. M. Sladkov, *Sov. Sci. Rev. Sect. B* **1981**, *3*, 75; b) R. B. Heiman, J. Kleiman, N. M. Salansky, *Nature* **1983**, *306*, 164; c) K. Akagi, M. Nishiguchi, H. Shirakawa, Y. Furukawa, I. Harada, *Synth. Met.* **1987**, *17*, 557; d) K. Yamada, K. Kunishige, A. B. Sawaoka, *Naturwissenschaften* **1991**, *78*, 450, zit. Lit.
- [22] Die mit EHTB berechneten Nettoatomladungen sind wie folgt: (La<sup>1.19+</sup>)<sub>18</sub>(B<sub>4</sub>C<sub>7</sub>)<sup>6.67-</sup>[(B<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)<sup>5.59-</sup>]<sub>2</sub> für La<sub>15</sub>B<sub>14</sub>C<sub>19</sub>, (Ce<sup>1.12+</sup>)<sub>10</sub>(B<sub>4</sub>C<sub>4</sub>)<sup>4.2-</sup>-(B<sub>5</sub>C<sub>8</sub>)<sup>7.00-</sup> für Ce<sub>10</sub>B<sub>9</sub>C<sub>12</sub> und (Ce<sup>1.33+</sup>)<sub>10</sub>(C)<sup>2.31-</sup>-(BC<sub>2</sub>)<sup>2.72-</sup>-(B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>)<sup>3.72-</sup>-(B<sub>4</sub>C<sub>4</sub>)<sup>4.51-</sup> für Ce<sub>5</sub>B<sub>4</sub>C<sub>5</sub>.
- [23] Vorläufige Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands weisen darauf hin, daß La<sub>15</sub>B<sub>14</sub>C<sub>19</sub>, Ce<sub>10</sub>B<sub>9</sub>C<sub>12</sub> und Ce<sub>5</sub>B<sub>4</sub>C<sub>5</sub> gute metallische Leiter sind. Bei Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurde bis zu 2 K keine Supraleitfähigkeit beobachtet (H. Noël, persönliche Mitteilung).
- [24] Siehe zum Beispiel: a) J. K. Burdett, S. Sevov, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3857; b) J.-F. Halet, *ibid.* **1994**, *33*, 4173; c) G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6332.

wir, daß oxidative C-C-Bindungsknüpfungen mit Titanenolaten möglich sind.

Angesichts ihrer Bedeutung in der organischen Synthese überrascht es, wie wenig über die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften von Titanenolaten bekannt ist. Dieser Datenmangel resultiert hauptsächlich daher, daß diese reaktiven Verbindungen normalerweise *in situ* hergestellt werden und bislang nur in sehr wenigen Fällen isoliert<sup>[19]</sup> wurden, was auf ihre enorme Hydrolyseempfindlichkeit zurückzuführen ist. Für unsere Untersuchungen an Radikalkationen waren daher stabile und reine Titanenolate eine Voraussetzung. Der Einsatz bekannter stabilisierender Strukturelemente, die schon beim Design einfacher, stabiler Enole<sup>[10]</sup> Verwendung gefunden hatten, löste dieses Problem, und wir konnten die sterisch abgeschirmten Modellverbindungen **T1** bis **T3** sowie die „sterisch unbelastete“ Verbindung **T4**<sup>[5a]</sup> herstellen. Die neuen Titanenolate **T1**–**T3**



## Erste Charakterisierung eines Titanenolat-Radikalkations in Lösung – C-C-Bindungsknüpfung und Kinetik der mesolytischen Ti-O-Bindungsspaltung\*\*

Michael Schmittel\* und Rolf Söllner

Seit ihrer ersten erfolgreichen Verwendung im Jahre 1981<sup>[11]</sup> haben Titanenolate eine große Bedeutung als vielseitig einsetzbare Kohlenstoffnucleophile in stereoselektiven Aldol-<sup>[12]</sup> und Michael-Reaktionen<sup>[3]</sup> erlangt, was insbesondere darauf zurückzuführen ist, daß sie, verglichen mit Lithiumenolaten, höhere Stereoselektivitäten ermöglichen. Durch Einführung chiraler Liganden am Titan-Zentralatom konnten bei enantioselektiven Aldol-Reaktionen hervorragende Enantiomerenüberschüsse<sup>[4]</sup> erhalten werden. Überraschenderweise ist jedoch die Umpolung von Titanenolaten durch Ein-Elektronenoxidation bislang völlig unbekannt<sup>[5]</sup>, obwohl die dabei erzeugten Radikalkationen interessante elektrophile Eigenschaften aufweisen sollten, die in C-C-Bindungsknüpfungen genutzt werden könnten, ähnlich wie Silyl-<sup>[6]</sup> und Stannylenoether-Radikalkationen<sup>[7]</sup>. Wir berichten nun zum ersten Mal über Titanenolat-Radikalkationen in Lösung, ihre Charakterisierung durch Cyclovoltammetrie und ESR-Spektroskopie sowie die Kinetik der mesolytischen<sup>[8]</sup> Ti-O-Bindungsspaltung. Weiterhin zeigen

\* Prof. Dr. M. Schmittel, Dipl.-Chem. R. Söllner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888-4606  
E-mail: mjs@chemie.uni-wuerzburg.de

\*\* Chemie der elektroaktiven Schutzgruppen und Reaktionseinheiten, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347, Selektive Reaktionen metallaktivierter Moleküle) gefördert. Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Gescheidt, Basel, für die Unterstützung bei der Interpretation der ESR-Spektren. – 2. Mitteilung: [16]. Mesolytisch siehe Lit. [8].

wurden in analysenreiner Form als dunkelrote Feststoffe in 32 bis 53 % Ausbeute erhalten. Sie wurden aus den zugrundeliegenden stabilen Enolen oder Carbonylverbindungen durch quantitative Deprotonierung mit Natriumhydrid und anschließender Reaktion mit Titanocendichlorid in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur hergestellt.

Während **T4** unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in Schlenkgeräten gehandhabt werden muß, sind die Verbindungen **T1**–**T3** gegenüber Hydrolyse bemerkenswert unempfindlich. So kann beispielsweise **T1** über drei Monate ohne nennenswerte Zersetzung an Luft gelagert werden.

In cyclovoltammetrischen (CV) Untersuchungen konnten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mVs<sup>-1</sup> in Acetonitril irreversible Oxidationswellen der Titanenolate **T1**–**T4** erhalten werden (siehe Tabelle 1), die auf schnelle Folgereaktionen hin-

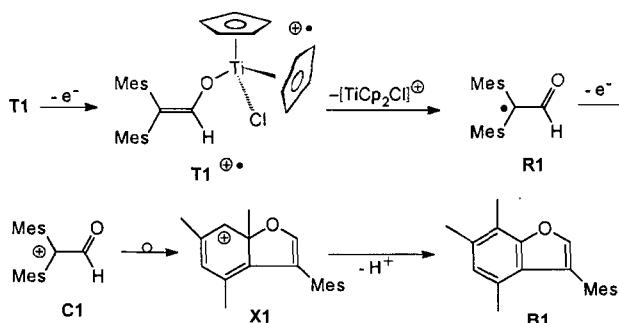
Tabelle 1. Oxidations-  $E_{pa}$  und Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  [V] der Titanenolate (Cyclovoltammetrie; Elektrolyt: Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat).

Titanenolat	$E_{pa}$ [a]	$E_{1/2}$
<b>T1</b>	+ 0.44	+ 0.50 [b]
<b>T2</b>	+ 0.44	
<b>T3</b>	+ 0.40	+ 0.49 [c]
<b>T4</b>	+ 0.54	

[a] In Acetonitril bei  $v = 100$  mVs<sup>-1</sup>. [b] In Dichlormethan bei  $v = 100$  Vs<sup>-1</sup>. [c] In Dichlormethan bei  $v = 1000$  Vs<sup>-1</sup>. Alle Potentiale sind auf das Ferrocen/Ferroencium-Redoxpaar bezogen.

deuten. Da die Oxidationspotentiale  $E_{pa}$  zwischen 0.4 und 0.6 V (gegen Ferrocen/Ferrocenium<sup>[11]</sup>) liegen, können Einelektronenoxidationen in Gegenwart vieler gebräuchlicher funktioneller Gruppen<sup>[12]</sup> einfach durchgeführt werden. Die thermodynamischen Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  von **T1** und **T3** konnten mit der Hochgeschwindigkeitscyclovoltammetrie mit Ultramikroelektroden bestimmt werden. So zeigt zum Beispiel **T1** bei Vorschubgeschwindigkeiten > 20 Vs<sup>-1</sup> in Dichlormethan vollständig reversible Wellen.

Neben der ersten Oxidationswelle bei  $E_{pa1} = 0.44$  V weist **T1** eine weitere, irreversible Oxidationswelle bei  $E_{pa2} = 1.08$  V<sup>[13]</sup> ( $v = 100$  mVs<sup>-1</sup>) auf, die von Benzofuran **B1**<sup>[14]</sup> (Schema 1)

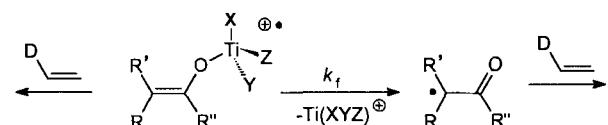


Schema 1. Mechanismus der Benzofuranbildung. **X1** reagiert in einer 1,2-Methylverschiebung und Protonenabgabe zu **B1**. Mes = Mesityl.

verursacht wird, das als Produkt der Einelektronenoxidation von **T1** bereits auf der Zeitskala des CV-Experiments gebildet wird. Um diese Zuordnung zu bestätigen, haben wir **T1** mit 200 Mol-%  $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{PF}_6)_3$  (phen = 1,10-Phenanthrolin), einem definierten outer-sphere-Einelektronenoxidationsmittel, oxidiert, wobei Benzofuran **B1** in 93% Ausbeute erhalten werden konnte. Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung von **B1** trat in der Tat eine irreversible Oxidationswelle bei  $E_{pa} = 1.06$  V auf. Die Bildung von **B1** zeigt deutlich, daß eine Ti-O-Bindungsspaltung im Anschluß an die Einelektronenoxidation stattgefunden haben muß. Der wahrscheinlichste Mechanismus, der dem der Oxidation von analogen Enolen<sup>[15]</sup> und Silylenolethern<sup>[16]</sup> ähnelt, ist in Schema 1 dargestellt. Ein alternativer Mechanismus, bei dem die Cyclisierung direkt auf der Stufe des Radikalkations **T1**<sup>+</sup> stattfindet, kann aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden.

Prinzipiell ist auch eine andere Selektivität des mesolytischen Bindungsbruchs<sup>[17]</sup> von **T1**<sup>+</sup> denkbar, die direkt zu **C1** und  $[\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cp}_2\text{Cl}]$  führen würde. Diese Möglichkeit ist wegen des deutlich niedrigeren Oxidationspotentials von  $[\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cp}_2\text{Cl}]$  ( $E_{pa} = -0.68$  V)<sup>[18]</sup> gegenüber dem von **R1** ( $E_{pa} = +0.37$  V)<sup>[19]</sup> jedoch äußerst unwahrscheinlich.

Im Hinblick auf die potentielle Verwendung von chiralen Titanenolat-Radikalkationen bei enantioselektiven C-C-Bindungsknüpfungen (Schema 2) war es wichtig, die Kinetik der Ti-O-Bindungsspaltung zu untersuchen. Es ist offensichtlich, daß bei einer zu schnellen Spaltung ( $k_f$ ) eher  $\alpha$ -Carbonylradikale



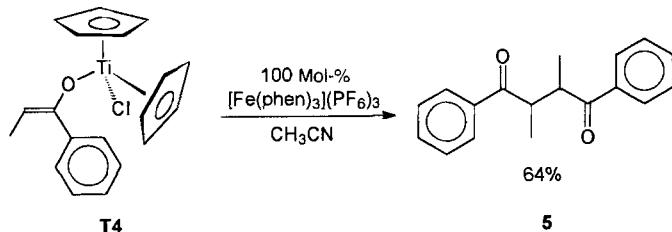
Schema 2. Denkbare Reaktionswege der Titanenolat-Radikalkationen. **D** = Donor.

und nicht die gewünschten chiralen Titanenolat-Radikalkationen die entscheidenden Spezies bei der Bindungsknüpfung sein würden.

Aus diesem Grund haben wir die Geschwindigkeit des Ti-O-Bindungsbruchs von **T1**<sup>+</sup> in Acetonitril mittels CV bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 200 und 3000 Vs<sup>-1</sup> bestimmt. Gemäß der Methode von Nicholson und Shain<sup>[20]</sup> konnte unter Verwendung einer Arbeitskurve für einen EC<sub>irr</sub>-E-Mechanismus<sup>[21]</sup> die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für die Fragmentierung in Acetonitril bei Raumtemperatur zu  $k_f = 850$  s<sup>-1</sup> bestimmt werden. Diese Geschwindigkeitskonstante ist ähnlich der der O-SiMe<sub>2</sub>tBu-Bindungsspaltung von Silylenolether-Radikalkationen ( $k_f = 1300$  s<sup>-1</sup>)<sup>[22]</sup>, wobei in diesem Zusammenhang erwähnt werden sollte, daß O-SiMe<sub>2</sub>tBu-Silylenolether bereits erfolgreich bei oxidativen C-C-Knüpfungen<sup>[6]</sup> eingesetzt wurden.

Die ersten ESR-Spektren von Titanenolat-Radikalkationen<sup>[23]</sup>, die durch Einelektronenoxidation der neutralen Vorläuferverbindungen **T1**–**T3** mit Tris(*p*-bromphenyl)aminiumhexachloroantimonat generiert wurden, konnten bei –100 °C in Dichlormethan aufgenommen werden. Während für **T1**<sup>+</sup> ( $g = 2.0043$ ) trotz Messungen mit variierenden Konzentrationen ausschließlich nichtaufgelöste Spektren erhalten werden konnten, zeigten die Spektren von **T2**<sup>+</sup> ( $g = 2.0036$ ) und **T3**<sup>+</sup> ( $g = 2.0038$ ) Hyperfeinkopplungen, die von den Mesityl-, Phenyl- und Vinyl-Protonen verursacht werden. Das Titanocenfragment trägt anscheinend keine Spindichte, was diese Radikalkationen als elektrophile Radikale auszeichnet, die bevorzugt am  $\beta$ -Kohlenstoffatom reagieren.

Während solche C-C-Bindungsknüpfungen wegen der extremen sterischen Abschirmung des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms von **T1**<sup>+</sup> äußerst unwahrscheinlich sind, führt die Einelektronenoxidation von **T4** mit 100 Mol-%  $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{PF}_6)_3$  in Acetonitril zum Dimer<sup>5</sup> (64%, *meso*:D,L = 1:1; siehe Schema 3). Obwohl einige



Schema 3. Synthese von **5**.

mechanistische Details dieser neuen C-C-Bindungsknüpfung noch zur Diskussion stehen, legen CV-Untersuchungen nahe, daß in **T4**<sup>+</sup> die C-C-Bindungsknüpfung wesentlich schneller als der Ti-O-Bindungsbruch verläuft<sup>[24]</sup>. Somit wird die Dimerisierung höchstwahrscheinlich durch den nucleophilen Angriff von **T4** am Titanenolat-Radikalkation **T4**<sup>+</sup> initiiert.

Wir haben drei außergewöhnlich stabile Titanenolate synthetisiert und zum ersten Mal Titanenolat-Radikalkationen in Lösung untersucht. Da die mesolytische Ti-O-Bindungsspaltung relativ langsam ist, tritt bei sterisch ungehinderten Titanenolat-Radikalkationen (z.B. **T4**<sup>+</sup>) eine direkte C-C-Bindungsknüpfung mit  $\pi$ -Nucleophilen auf.

Eingegangen am 15. April 1996 [Z 9030]

**Stichworte:** Cyclovoltammetrie · Elektronentransfer · Radikalkationen · Titanenolate

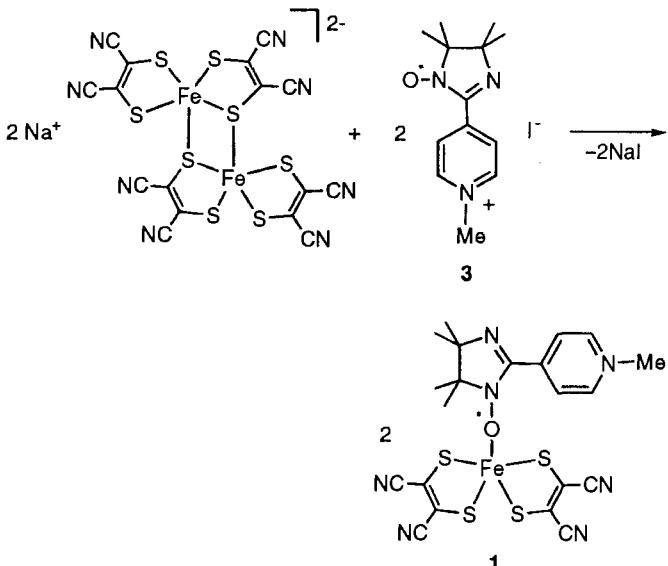
- [1] M. T. Reetz, R. Peter, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4691–4694.  
[2] a) A. Choudhury, E. R. Thornton, *Tetrahedron* **1992**, 48, 5701–5708; b) D. A. Evans, F. Urpi, T. C. Somers, J. S. Clark, M. T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8215–8216; c) S. Shirodkar, M. Nerz-Stormes, E. R. Thornton, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4699–4702; d) M. P. Bonner, E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1299–1308; e) D. A. Evans, D. L. Rieger, M. T. Bilodeau, F. Urpi, *ibid.* **1991**, 113, 1047–1049.  
[3] D. A. Evans, M. T. Bilodeau, T. C. Somers, J. Clardy, D. Cherry, Y. Kato, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5750–5752.  
[4] a) R. O. Duthaler, P. Herold, W. Lottenbach, K. Oertle, M. Riediker, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 490–491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 495–496; b) R. O. Duthaler, A. Hafner, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 807–832.  
[5] Oxidationsreaktionen von Titanenolaten sind eher selten, die einzigen bekannten Beispiele beschreiben Reaktionen mit Sauerstofftransferreagentien; a) W. Adam, M. Müller, F. Prechtel, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2358–2364; b) M. Schulz, R. Kluge, M. Schüßler, G. Hoffmann, *Tetrahedron* **1995**, 51, 3175–3180.  
[6] a) A. B. Paolobelli, D. Latini, R. Ruzziconi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 721–724; b) B. B. Snider, T. Kwon, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2399–2410; c) A. Heidbreder, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1973–1976; d) H. J. Schäfer in: *Organic Electrochemistry*, 3. Aufl. (Hrsg.: H. Lund, M. M. Baizer), Dekker, New York, **1991**, 949–1027; e) B. B. Snider, T. Kwon, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4786–4788; f) E. Baciocchi, A. Casu, R. Ruzziconi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3707–3710.  
[7] Y. Kohno, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 322–329.  
[8] Der Ausdruck *mesolytisch* wurde von Maslak geprägt und wird in dieser Veröffentlichung durchweg verwendet; P. Maslak, J. N. Narvaez, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 302–304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 283–285.  
[9] a) M. D. Curtis, S. Thanedar, W. M. Butler, *Organometallics* **1984**, 3, 1855–1859; b) C. P. Gibson, D. S. Bem, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 23–32; c) P. Veya, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1993**, 12, 4892–4898; d) R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 464, 155–161; e) P. Veya, P. G. Cozzi, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1995**, 14, 4101–4108.  
[10] H. Hart, Z. Rappoport, S. E. Biali in *The Chemistry of Enols* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1990**, Kap. 8.  
[11] Alle Potentiale beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Ferrocen/Ferrocenium(Fc)-Redoxpaar. Addition von + 0.39 V ergibt die Potentiale vs. SCE.  
[12] Im Hinblick auf die präparative Anwendung einer solchen Strategie wäre es wünschenswert, die Titanenolate nicht zu isolieren, sondern sie selektiv in Gegenwart anderer Verbindungen zu oxidieren.  
[13] In Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butylpyridin. Ohne Basenzusatz konnte eine zusätzliche Oxidationswelle bei  $E_{\text{red}} = 0.65 \text{ V}$  beobachtet werden, die problemlos der Oxidation des korrespondierenden Dimesitylethenols zugeordnet werden konnte, das durch protoneninduzierte Hydrolyse aus dem Titanenolat entsteht.  
[14] M. Schmittel, M. Röck, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1611–1620.  
[15] M. Schmittel, G. Gescheidt, M. Röck, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2056–2058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1961–1963.  
[16] M. Schmittel, M. Keller, A. Burghart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 2327–2333.  
[17] M. Schmittel, J. Heinze, H. Trenkle, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2726–2733.  
[18] S. V. Kukharenko, G. L. Solveichik, V. V. Strelets, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1986**, 35, 926–932.  
[19] M. Röck, M. Schmittel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1739–1741.  
[20] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706–723.  
[21] Die Arbeitskurve wurde nach einem EC<sub>50</sub>-E-Mechanismus mit Parametern, die aus CV-Messungen erhalten wurden, simuliert.  
[22] M. Schmittel, M. Levis, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[23] T1<sup>++</sup> und T2<sup>++</sup> erwiesen sich als über mehrere Stunden persistent, während das Signal von T3<sup>++</sup> innerhalb einer Stunde verschwand.  
[24] Rechnungen zum thermochemischen Kreisprozeß [17] weisen darauf hin, daß die Freien Energien für den Ti-O-Bindungsbruch in T1–T4<sup>+</sup>, wegen der geringen Differenzen der Oxidationspotentiale der Titanenolate, weniger als 2 kcal mol<sup>-1</sup> voneinander abweichen sollten. Dementsprechend ist es nicht zu erwarten, daß die Kinetiken des mesolytischen Bindungsbruchs drastisch voneinander abweichen. Dennoch wird T1 bei Vorschubgeschwindigkeiten > 20 Vs<sup>-1</sup> reversibel oxidiert, während T4 bei Vorschubgeschwindigkeiten < 40 000 Vs<sup>-1</sup> keine Anzeichen von Reversibilität zeigt, was auf eine andere Abreaktion von T4<sup>+</sup>, z.B. Dimerisierung, hinweist.

## Synergie zwischen magnetischer Wechselwirkung und Spin-Crossover in einem Eisen(III)-Komplex mit einem organischen Radikal als Liganden

Jean-Pascal Sutter, Mohammed Fettouhi, Licun Li, Cécile Michaut, Lahcène Ouahab\* und Olivier Kahn\*

Molekularer Magnetismus ist ein neues und sehr aktives Forschungsgebiet, das sich mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften molekularer Systeme mit nicht abgeschlossenen Elektronenschalen befaßt<sup>[1]</sup>. Zwei der vermutlich wichtigsten Phänomene beim molekularen Magnetismus sind die magnetische Wechselwirkung zwischen zwei Spinträgern und Spin-Crossover. Schon seit mehreren Jahren beschäftigen wir uns mit der Untersuchung dieser beiden Phänomene, sowohl unter experimentellen als auch unter theoretischen Gesichtspunkten. Hier stellen wir die erste Verbindung vor, bei der die beiden Phänomene synergistisch zusammen auftreten, Bis(*cis*-1,2-dicyan-1,2-ethylendithiolato)[2-(*para*-N-methylpyridinium)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl]eisen(III) 1, im folgenden abgekürzt als [(rad)Fe(mnt)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. rad<sup>+</sup> steht für 2-(*para*-N-Methylpyridinium)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl, mnt<sup>2-</sup> für *cis*-1,2-Dicyanethylendithiolat.

1 wurde durch Reaktion des Iodids 3 mit Natrium[bis(*cis*-1,2-dicyan-1,2-ethylendithiolato)ferrat(III)] synthetisiert (Schema 1).



Schema 1.

Die Struktur von 1 im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt<sup>[2, 3]</sup>. Die rad<sup>+</sup>-Einheit ist mit dem Eisenatom von  $[\text{Fe}(\text{mnt})_2]^-$  über das Sauerstoffatom der Nitroxid-Gruppe verbunden. Das Eisenatom ist wie bei allen anderen Bis(dithiolen)-Komplexen mit

[\*] Dr. L. Ouahab, Dr. M. Fettouhi, Dr. C. Michaut  
Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire  
URA CNRS n° 1495  
Université de Rennes 1, F-35042 Rennes (Frankreich)  
Telefax: Int. + 33 99 38 3487  
E-mail: ouahab@univ-rennes1.fr  
Prof. O. Kahn, Dr. J. P. Sutter, L. Li  
Laboratoire des Sciences Moléculaires  
Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux  
UPR CNRS n° 9048  
F-33608 Pessac (Frankreich)  
Telefax: Int. + 33 56 84 2649  
E-mail: kahn@icmc.b.u-bordeaux.fr