

- [1] J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, *263*, 1710; O. W. Webster, *ibid.* **1991**, *251*, 887.
- [2] R. P. Quirk, D. J. Kinning, L. J. Fetters in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 7 (Hrsg.: S. L. Aggarwal), Pergamon, New York, **1989**, S. 1.
- [3] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, R. Martin, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117; C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [4] Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4592; C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Fréchet, *ibid.* **1991**, *113*, 4583; E. Malmstrom, M. Johansson, A. Hult, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1698; S. R. Turner, F. Walter, B. I. Voit, T. H. Mourey, *ibid.* **1994**, *27*, 1611.
- [5] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, in *Comprehensive Polymer Science Supp. 2* (Hrsg.: S. L. Aggarwal, S. Russo), Pergamon, Oxford, **1996**, Kapitel 3, S. 71.
- [6] M. Gauthier, M. Möller, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4548.
- [7] D. A. Tomalia, D. M. Hedstrand, M. S. Ferritto, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1438.
- [8] C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11185.
- [9] R. P. N. Veregin, M. K. Georges, G. K. Hamer, P. M. Kazmaier, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4391; C. J. Hawker, *Trends Polym. Sci.* **1996**, *4*, 183; G. Moad, E. Rizzardo, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8722.
- [10] a) J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614; b) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *ibid.* **1995**, *28*, 1721; c) V. Percec, B. Barboiu, A. Neumann, J. C. Ronda, M. Zhao, *ibid.* **1996**, *29*, 3665; d) T. E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, K. Matyjaszewski, *Science* **1996**, *272*, 866.
- [11] Das theoretische Molekulargewicht wird aus dem Molverhältnis von Styrol (180 mmol) und 1 (20 mmol) zum Initiator 3 (1.0 mmol) berechnet und basiert auf einem Umsatz von 85 %.
- [12] C. J. Hawker, E. Elce, J. Dao, T. P. Russell, W. Volksen, G. G. Barclay, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2686.
- [13]  $^1\text{H-NMR}$ :  $M_n$  wurde aus dem Verhältnis der Methylprotonen ( $\delta = 3.9$ ) des gepropften Butylmethacrylats zu den aromatischen Protonen ( $\delta = 6.8\text{--}7.2$ ) des Initiators berechnet. MALLS-Studien wurden in 2-Butanon bei  $25^\circ\text{C}$  mit Wyatt-DAWN- und Optilab-Instrumenten durchgeführt;  $dn/dc = 0.1465$  für 41 und  $dn/dc = 0.1460$  für **8b**.
- [14] R. S. Lott, V. S. Chauhan, C. H. Stammer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 495.
- [15] M. K. Georges, R. A. Kee, R. P. N. Veregin, G. K. Hamer, P. M. Kazmaier, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 301. Die geringe Polydispersität dieser Verunreinigung ( $\approx 1.25$ ) ist ein Hinweis darauf, daß die Autopolymerisationsreaktion höchstwahrscheinlich durch die in der Reaktionsmischung vorhandenen Nitroxid-Radikale vermittelt wird.
- [16] Da GPC mit linearen Polymeren kalibriert wird, besteht die Möglichkeit, daß die Polydispersität der dendrimeren Ppropf makromoleküle zu niedrig bestimmt wird.
- [17] a) C. J. Hawker, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1456; b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs, J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10763.
- [18] 4-Hydroxymethylstyrol wurde aus kommerziell erhältlichem 4-Acetoxymethylstyrol (KODAK) durch einfache alkalische Hydrolyse hergestellt.

## Das $\text{Xe}_2^+$ -Ion – Bildung und Struktur\*\*

Thomas Drews und Konrad Seppelt\*

Xenon bildet stabile Bindungen zu Fluor. Ausgehend von den drei binären Fluoriden  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  und  $\text{XeF}_6$  gelang die Synthese von Verbindungen mit echten Xenon-Sauerstoff-, Xenon-Stickstoff-<sup>[11]</sup> und sogar Xenon-Kohlenstoff-Bindungen.<sup>[12]</sup> Ferner kommen im  $\text{Cs}_9(\text{XeO}_3\text{Cl}_2)_4\text{Cl}$  schwache Bindungen zwischen  $\text{Cl}^-$  und  $\text{XeO}_3$  vor.<sup>[13]</sup> Damit ist die gesamte Xenonchemie in kondensierter Phase umrissen. Das Element Krypton bildet nur noch ein binäres Fluorid, das metastabile  $\text{KrF}_2$ , und es liegt lediglich ein NMR-spektroskopischer Nachweis von kurzlebigen  $\text{Kr}(\text{OTeF}_5)_2$  vor.<sup>[14]</sup>

[\*] Prof. Dr. K. Seppelt, T. Drews

Freie Universität Berlin

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin

Telefax: Int. +30/838-2424

E-mail: seppelt@blume.chemie.fu-berlin.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt.

Stein et al. haben berichtet, daß sich  $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  zu  $\text{Xe}^+$  reduzieren läßt und daß im einfachsten Fall elementares Xenon als Reduktionsmittel dient.<sup>[15]</sup> Anhand der Absorptions-, Raman- und insbesondere der ESR-Spektren der dunkelgrünen Lösungen wurde auf die Anwesenheit des  $\text{Xe}_2^+$ -Ions geschlossen. Der gesamte Sachverhalt ist rätselhaft: Bei dieser Reaktion muß elementares Xenon unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  spontan, schnell und reversibel oxidiert werden, und als Produkt soll ein Kation mit einer Xenon-Xenon-Bindung entstehen.

Wir haben versucht, gelbes  $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  mit Xenon (Überdruck) in Gegenwart von reinem (HF-freien)  $\text{SbF}_5$  im Überschuß nach Stein umzusetzen. Es trat keine Reaktion ein. Erst durch Zugabe von wasserfreiem HF wurden dunkelgrüne Lösungen erhalten, deren Farbe durch Abpumpen und Zufügen von Xenon verschwindet bzw. wieder auftritt. Die Reaktion findet nur in Gegenwart der „magischen“ Säure HF/ $\text{SbF}_5$  statt. Durch langsames Abkühlen kristallisierten  $\text{HF}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ,<sup>[6]</sup>  $\text{H}_2\text{F}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  (beide farblos),<sup>[17]</sup>  $\text{XeF}^+\cdot\text{HF}\cdot\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  (gelb) aus, was jedoch keinen Hinweis auf eventuelle Zwischenprodukte der Reaktion  $\text{XeF}^+ + \text{Xe}$  gibt. Bei ca.  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert eine dunkelgrüne Verbindung aus, der nach der Einkristallstrukturanalyse die Formel  $\text{Xe}_2^+\text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$  zukommt (Abb. 1) und die abge-

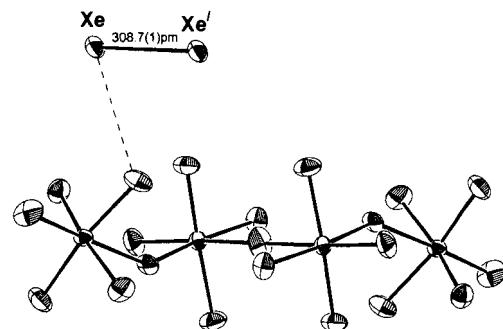


Abb. 1. Struktur des  $\text{Xe}_2^+$  im Kristall (ORTEP, Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit); dargestellt ist eine Formeleinheit; gestrichelt: kürzester Abstand zwischen Kation und Anion (322.6 pm); etwas größere Abstände liegen zusätzlich vor.

sehen vom tiefroten  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$ <sup>[8]</sup> die einzige intensiv farbige Xenonverbindung ist. Tatsächlich enthält sie das Dixenonradikal. Es liegen zahlreiche, wenn auch schwache Wechselwirkungen zwischen den Xenon- und den Fluoratomen der umgebenden Anionen vor ( $> 322$  pm). Die Xenon-Xenonbindung ist mit 308.7(1) pm erstaunlich lang (und damit schwach) und wird in der Hauptgruppenchemie von keiner anderen Element-Element-Bindung übertroffen. Allenfalls bei schweren Nebengruppenverbindungen gibt es Metall-Metall-Bindungslängen dieser Größe, z. B. im  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  mit 304.1(1) pm.<sup>[19]</sup> Theoretische Berechnungen für den Grundzustand des  $\text{Xe}_2^+$ -Ions im Gaszustand ergeben Abstände zwischen 317 und 327 pm.<sup>[10]</sup> Die Diskrepanz zum experimentellen Wert ist um so schwerwiegender, weil für den kondensierten Zustand mit einer wenn auch geringfügigen Bindungsverlängerung gerechnet werden muß. Diedelgaskationen wurden erstmals 1951 bei Kollisionreaktionen von angeregten Edelgasatomen im Gaszustand nachgewiesen.<sup>[11]</sup> Hochauflösende Photoelektronenspektroskopie der Edelgasdimere ergab Dissoziationsenergien von 1.15(1) ( $\text{Ne}_2^+$ ), 1.207(5) ( $\text{Ar}_2^+$ ), 1.151(3) ( $\text{Kr}_2^+$ ) und 0.975 eV ( $\text{Xe}_2^+$ ) jeweils für den  $\text{A}^2\Sigma_{1/2u}^+$ -Grundzustand.<sup>[12]</sup> Daß bislang nur das am schwächsten gebundene Dixenonkation in Form eines Salzes isoliert werden kann, ist mit den hohen Elektronen- und Fluoridionenaffinitäten der anderen Edelgaskationen zu erklären.  $\text{Xe}_2^+$  ist isoelektronisch mit  $\text{I}_2^-$ , das in Alkaliiodidgläsern, in wäßri-

ger alkalischer Lösung<sup>[13]</sup> und in Matrix<sup>[14]</sup> nachgewiesen wurde und ebenfalls dunkelgrün ist. Es fällt auf, daß das hier erstmals beschriebene tetramere Fluorantimonat  $\text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$  als Anion fungiert. Möglicherweise bedarf es in der Reihe  $\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ,  $\text{Br}_2^+\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ ,  $\text{Xe}_2^+\text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$  der zunehmenden Fluoridionenaffinität der zugrunde liegenden Lewis-Säuren  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{F}_{10}$ ,  $\text{Sb}_3\text{F}_{15}$  und  $\text{Sb}_4\text{F}_{20}$ , um die ebenfalls zunehmende Fluoridionenaffinität der Kationen zu übertreffen.

Welche Rolle spielt nun die „magische“ Säure bei der reversiblen Bildung von  $\text{Xe}_2^+$ ? Immerhin gilt HF/SbF<sub>5</sub> als die stärkste Brönsted-Säure überhaupt.<sup>[15]</sup> Unwahrscheinlich ist die Aktivierung von Xe durch intermediäre Bildung von HXe<sup>+</sup>. Das <sup>129</sup>Xe-NMR-Spektrum von elementarem Xenon ist stark lösungsmittelabhängig: Das Signal von Xenon in H<sub>2</sub>O ist gegenüber dem von Xenon in CFCl<sub>3</sub> um  $\Delta\delta = -10$ , das von Xenon in HF/SbF<sub>5</sub> sogar um  $\Delta\delta = -100$  verschoben. Aus Richtung und Größe der chemischen Verschiebung läßt sich nicht auf eine nennenswerte Menge HXe<sup>+</sup> im Gleichgewicht schließen, eine <sup>129</sup>Xe-<sup>1</sup>H-Kopplung liegt nicht vor. Im Xe/HF/SbF<sub>5</sub>-Gemisch läßt sich auch unter Xenonüberdruck IR-spektroskopisch keine Schwingung nachweisen, die einem HXe<sup>+</sup>-Ion zugeordnet werden kann.<sup>[16]</sup> Diese Ergebnisse sind in Einklang mit der geringen Protonenaffinität des Xenons in der Gasphase (114.2 kcal mol<sup>-1</sup>),<sup>[17]</sup> obwohl nach Olah der HF/SbF<sub>5</sub>-katalysierte H/D-Austausch von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> durch Xenon schwach inhibiert wird.<sup>[18]</sup> Allerdings gibt es einen nachweisbaren Einfluß der HF/SbF<sub>5</sub>-Säure auf das Oxidationsmittel XeF<sup>+</sup>. XeF<sub>2</sub> und wasserfreie HF allein tauschen auf der NMR-Zeitskala keine Fluoratome aus. Zugabe von SbF<sub>5</sub> führt nicht nur zur Bildung von XeF<sup>+</sup>,<sup>[19]</sup> sondern auch zum Austausch des letzten xenon gebundenen Fluoratoms mit dem Lösungsmittel, während die Signale von Fluoratomen der Anionen in Lösung (hauptsächlich SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> und Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub><sup>-</sup>) im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum weiterhin getrennt auftreten. Aus diesen Lösungen kristallisiert ein XeF(HF)<sup>+</sup>Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub><sup>-</sup> aus (Abb. 2). Das Kation kann als HF solva-

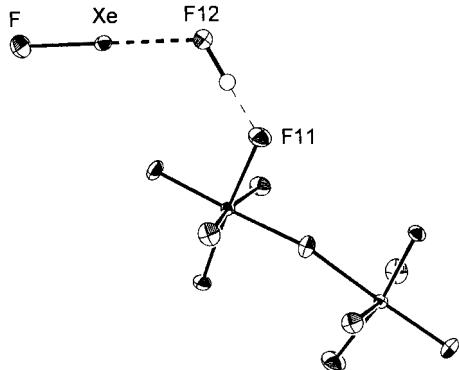


Abb. 2. Struktur des  $\text{XeF}(\text{HF})^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  im Kristall (ORTEP, 50% Wahrscheinlichkeit); dargestellt ist eine Formeleinheit mit der charakteristischen Brücke  $\text{F}-\text{Xe}-\cdots\text{F}-\text{H}-\cdots\text{F}-\text{Sb}$ . Die Position des Protons konnte nicht bestimmt werden und wurde deshalb angenommen; ausgewählte Bindungsabstände: Xe-F 193.8(4), Xe-F12 235.9(4), F11-F12 253.4(5) pm.

tisiertes XeF<sup>+</sup> oder als protoniertes XeF<sub>2</sub> angesehen werden. Da in Lösung von XeF<sup>+</sup>(HF) alle xenon gebundenen Fluoratome selbst bei  $-90^\circ\text{C}$  mit dem Lösungsmittel austauschen, ist nicht auszuschließen, daß in geringem Maße eine doppelte Protonierung von XeF<sub>2</sub> stattfindet und daß das Ion  $\text{XeF}_2\text{H}_2^+$  ( $= \text{Xe}^{2+}(\text{HF})_2$ ) das eigentlich extreme Oxidationsmittel im Gemisch Xe/XeF<sub>2</sub>/SbF<sub>5</sub>/HF ist. Als Gesamtreaktion kann man somit formulieren:  $\text{XeF}^+ + 3\text{Xe} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{Xe}_2^+ + \text{HF}$ , wobei die Natur anderer notwendiger Zwischenprodukte weiterhin im Dunkeln bleibt.

## Experimentelles

$\text{Xe}_2^+\text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$ : In ein Perfluorpoly(ethen-propoxyethen)-Rohr werden 195 mg  $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}$ ,<sup>[19]</sup> und 1.4 g SbF<sub>5</sub> unter Feuchtigkeitsausschluß (Handschuhkasten,  $<0.1 \text{ ppm H}_2\text{O}$ ) gegeben und an einer Metallvakuumapparatur 100 mg wasserfreie HF einkondensiert. Anschließend werden bei  $-196^\circ\text{C}$  1 g Xenon einkondensiert und das Rohr abgeschmolzen. Langsames Erwärmen auf  $0^\circ\text{C}$  (Überdruck!) führt zu einer dunkelgrünen Lösung, langsame Abkühlung bis  $-30^\circ\text{C}$  zur vollständigen Kristallisation. Unter dem Mikroskop und mit einer speziellen Kühlseinrichtung [20] werden farblose, gelbe und dunkelgrüne Kristalle getrennt. Ein dunkelgrüner Kristall von ungefähr  $0.2 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$  Größe wird auf das Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer aufgebracht und bei  $-143^\circ\text{C}$  vermessen:  $a = 1041.6(2)$ ,  $b = 821.8(2)$ ,  $c = 1140.4(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 94.14(2)^\circ$ ,  $V = 973.6(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ; Raumgruppe  $P2_1/n$ , Nr. 14,  $Z = 2$ ,  $2\theta_{\max} = 60^\circ$ ,  $\text{Mo}_K\alpha$ ,  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ,  $\omega$ -Scan; 2966 gemessene, 2826 unabhängige, 2810 zur Rechnung benutzte Reflexe, Lorentz-Polarisations-Korrektur,  $\Psi$ -Scan, Absorptionskorrektur, max. Absorption 59%,  $\mu = 9.1 \text{ mm}^{-1}$ ; Strukturlösung mit dem Programm SHELXS 86 [21], Verfeinerung mit dem Programm SHELXS 93 [22], 120 Parameter,  $R_1 = 0.038$ ,  $wR_2 = 0.091$  [23].

$\text{XeF}(\text{HF})^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ : Aus einem wie oben beschriebenen Ansatz (ohne Zugabe von elementarem Xenon) wird ein  $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$  großer, gelber Kristall isoliert und bei  $-143^\circ\text{C}$  vermessen:  $a = 775.9(1)$ ,  $b = 866.1(1)$ ,  $c = 890.2(2) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 104.9(1)^\circ$ ,  $\beta = 104.85(1)^\circ$ ,  $\gamma = 105.34(1)^\circ$ ,  $V = 522.6(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Nr. 2,  $Z = 2$ ,  $2\theta_{\max} = 70^\circ$ , 2156 gemessene, 2033 unabhängige, 2033 zur Rechnung benutzte Reflexe, Difabs-Absorptionskorrektur [24], min./max. 1.061/1.416,  $\mu = 8.5 \text{ mm}^{-1}$ , 145 Parameter,  $R_1 = 0.025$ ,  $wR_2 = 0.078$  [23].

Eingegangen am 5. August 1996 [Z 9416]

**Stichworte:** Antimon · Fluor · Strukturaufklärung · Xenon

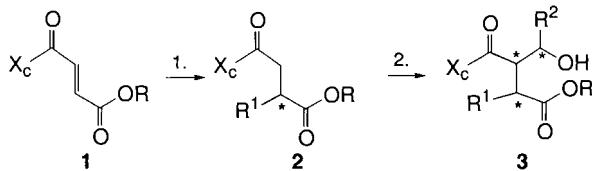
- [1] R. D. LeBlond, D. D. Desmarteau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 555–556; J. Foropoulos, Jr., D. D. DesMarteau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4260; *ibid.* **1978**, 6270–6271; D. D. DesMarteau, R. D. LeBlond, S. F. Hossain, D. Nothe, *Inorg. Chem.* **1981**, 103, 7734–7739; J. F. Sawjer, G. J. Schrobilgen, G. J. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 210–211; *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4064–4072.
- [2] D. Naumann, W. Tyrra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 47–50; H. J. Frohn, S. Jakobs, *ibid.* **1989**, 625; H. J. Frohn, S. Jakobs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1534–1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1506; L. J. Turbini, R. E. Aikman, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 101, 5833–5834; V. V. Zhdankin, P. J. Stang, N. S. Zefirov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 578–579.
- [3] R. D. Willet, S. D. Peterson, B. A. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8202–8207.
- [4] J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1576–1579.
- [5] L. Stein, J. R. Norris, A. J. Downs, A. R. Minihan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 502–504; L. Stein, W. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2856–2857.
- [6] Daten aus der Röntgenstrukturanalyse:  $a = 775.2(1)$ ,  $b = 785.7(1)$ ,  $c = 144.6(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 102.08(1)^\circ$ ,  $V = 860.3(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $C 2/c$ . Dieses Kristallat ist wegen seines geringeren Volumens offenbar eine stabilere Modifikation des bekannten  $\text{HF}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  [7].
- [7] D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 424–425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 27, 391–392.
- [8] D. Lentz, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 68–71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 66–67; E. Jacob, D. Lentz, K. Seppelt, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 472, 7–25.
- [9] M. R. Churchill, K. N. Amok, H. J. Wassermann, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1609–1611.
- [10] W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 402–414; H. H. Michels, R. H. Hobbs, L. A. Wright, *ibid.* **1978**, 69, 5151–5162; M. Amarouche, G. Durand, J. P. Malvien, *ibid.* **1988**, 88, 1010–1025; M. Dascalopoulou, H.-H. Böhmer, S. D. Peyerimhoff, *Z. Phys. D* **1990**, 15, 161–169; I. Last, T. F. George, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 8925–8938.
- [11] J. A. Hornbeck, J. P. Molnar, *Phys. Rev.* **1951**, 84, 621–625.
- [12] R. I. Hall, Y. Lu, Y. Morioka, T. Matsui, T. Tanaka, H. Yoshii, T. Hayaishi, K. Ito, *J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys.* **1995**, 28, 2435–2451; Y. Lu, Y. Morioka, T. Matsui, T. Tanaka, H. Yoshii, R. I. Hall, T. Hayaishi, K. Ito, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 1553–1560.
- [13] L. I. Grossweiner, M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, 1089–1095; C. J. Delbecq, W. Hayes, P. H. Yuster, *Phys. Rev.* **1961**, 121, 1043–1050; E. B. Zvi, R. A. Beaudet, W. K. Wilmarth, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 4166–4167; P. Fossner de Violet, R. Bonneau, J. Joisset-Dubien, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 19, 251–253; T. Shida, Y. Takahashi, H. Hatano, *ibid.* **1975**, 33, 491–494; I. Marou, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 201–204.
- [14] W. F. Howard, Jr., L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2956–2959.

- [15] R. J. Gillespie, J. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6053–6057.  
 [16] H. J. J. Cook, K. Seppelt, S. Strauss, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [17] R. Walder, J. L. Franklin, *Int. J. Mass Ion Phys.* **1980**, *36*, 85–112.  
 [18] G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3582–3584.  
 [19] V. M. McRae, R. D. Peacock, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, *62*–63.  
 [20] H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M.-B. Hossein, D. v. d. Kelm, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 67–84.  
 [21] M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1986**.  
 [22] M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1993**.  
 [23] Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59383 angefordert werden.  
 [24] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.

## Regio- und stereokontrollierte konjugierte Radikaladdition an ein asymmetrisches Fumarsäure-Derivat – effiziente Synthese von (–)-Nephrosteran- und (–)-Roccellarinsäure\*\*

Mukund P. Sibi\* und Jianguo Ji

Die leicht zugänglichen, aus vier C-Atomen aufgebauten Diacbonsäuren Bernsteinsäure, Fumarsäure und Maleinsäure sind wichtige Bausteine in der Organischen Chemie. Bernsteinsäure-Derivate mit unterschiedlichen Substituenten am Kohlenstoffrückgrat sind wegen ihrer möglichen Verwendung als Komponenten bei der Entwicklung von Metalloproteinase-Inhibitoren interessant.<sup>[1]</sup> Wir haben kürzlich über hochselektive, konjugierte Radikalreaktionen berichtet<sup>[2]</sup> und vermutet, daß durch regio- und stereochemisch kontrollierte Radikaladditionen an geschützte Fumarsäure-Derivate<sup>[3]</sup> funktionalisierte Bernsteinsäure-Derivate synthetisiert werden können (Schema 1). Im ersten Reaktionsschritt wird dabei das neue Chirality

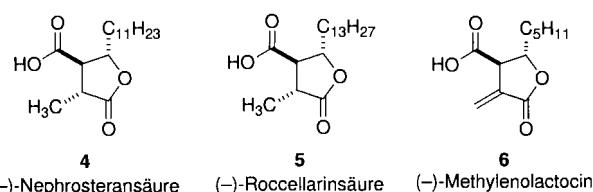


Schema 1.  $X_c$  = chirales Auxiliar.

tätszentrum über eine regio- und stereoselektive Radikaladdition an die Fumarsäure **1** aufgebaut ( $X_c$  = chirales Auxiliar). Im zweiten Schritt steuert das chirale Auxiliar die regio- und stereoselektive Einführung des zweiten Substituenten über eine Aldolreaktion. So können durch ein einzelnes Chiralitätszentrum im Auxiliar mehrere Chiralitätszentren jeweils regio- und stereokontrolliert sequentiell aufgebaut werden.

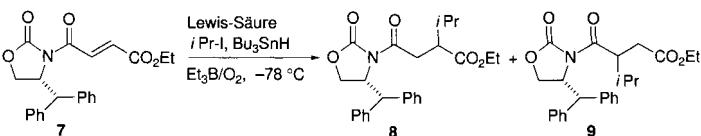
Wegen ihrer breiten biologischen Wirksamkeit<sup>[4]</sup> haben tri-substituierte Butyrolacton-Naturstoffe vor kurzem große Aufmerksamkeit geweckt. Die unterschiedlich funktionalisierten

Bernsteinsäure-Derivate Nephrosteransäure **4**, Roccellarinsäure **5** und Methylenolactocin **6** sind drei Beispiele für derartige Butyrolactone. Hier beschreiben wir die in Schema 1 dargestellte, selektive Funktionalisierung und ihre Anwendung in einer hoch effizienten Synthese von **4** und **5**.



Um optimale Reaktionsbedingungen zu finden, wurde zunächst die Lewis-Säure-vermittelte Addition<sup>[5]</sup> des Isopropylradikals an das asymmetrische Fumarsäure-Derivat **7**<sup>[6]</sup> untersucht (Tabelle 1). Als geeignetes Auxiliar bot sich das von

Tabelle 1. Lewis-Säure-vermittelte Isopropylradikal-Addition an **7**.



Nr.	Lewis-Säure (Äquiv.) [a]	Lösungs- mittel	Ausb. [%] [b]	ds (8) [c]	8:9 [c]
1	–	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	92	1.6:1.0	11:1
2	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	86	1.2:1.0	9:1
3	$\text{Mg}(\text{OTf})_2$ (1)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	87	1.0:1.0	7:1
4	$\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (1)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	88	1.6:1.0	33:1
5	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (1)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ , 4/1	95	2.1:1.0	6:1
6	$\text{Y}(\text{OTf})_3$ (1)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ , 4/1	90	21:1	>100:1
7	$\text{Sm}(\text{OTf})_3$ (1)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ , 4/1	95	29:1	>100:1
8	$\text{Sm}(\text{OTf})_3$ (2)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ , 4/1	95	5.0:1.0	24:1
9	$\text{Ho}(\text{OTf})_3$ (1)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ , 4/1	88	13:1	>100:1
10	$\text{Tm}(\text{OTf})_3$ (1)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ , 4/1	92	47:1	>100:1
11	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$ (1)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ , 4/1	91	10:1	80:1
12	$\text{Lu}(\text{OTf})_3$ (1)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ , 4/1	95	31:1	87:1
13	$\text{Er}(\text{OTf})_3$ (1)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ , 4/1	90	33:1	>100:1
14	$\text{Er}(\text{OTf})_3$ (3)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ , 4/1	91	71:1	>100:1
15	$\text{Er}(\text{OTf})_3$ (0.2)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ , 4/1	88	3.0:1	11:1
16	$\text{Er}(\text{OTf})_3$ (1)	THF	93	53:1	>100:1
17	$\text{Er}(\text{OTf})_3$ (1)	$\text{Et}_2\text{O}$	90	34:1	>100:1

[a] Reaktionsbedingungen siehe *Experimentelles*. [b] Bezogen auf isoliertes Produkt.

[c]  $^1\text{H}$ -400-MHz-NMR-Spektrum des ungereinigten Reaktionsgemisches.

Diphenylalanin abgeleitete Oxazolidinon<sup>[7]</sup> an, das in unseren früheren Arbeiten die besten Eigenschaften aufwies. Die konjugierte Addition verläuft mit ausgezeichneten chemischen Ausbeuten. Mit Lanthanid- und Yttrium-Lewis-Säuren werden hohe Regio- und Diastereoselektivitäten erhalten (Nr. 6, 7, 9, 10, 12 und 13), ohne eine Lewis-Säure verläuft die Reaktion im wesentlichen unselektiv (Nr. 1).<sup>[8]</sup> Von den untersuchten Lewis-Säuren<sup>[9]</sup> gaben Yttrium-, Samarium-, Thulium-, Lutetium- und Erbiumtriflat die besten Selektivitäten (Nr. 6, 7, 10, 12 und 13). Die bei diesen Radikalreaktionen auftretenden hohen Regio- und Stereoselektivitäten sind bemerkenswert, da die Addition von Kupferreagentien an **7** zu Olefinreduktionsprodukten oder zur Abspaltung des Auxiliars führt.<sup>[10]</sup> Für eine hohe Selektivität waren stöchiometrische Mengen an Lewis-Säure erforderlich (Nr. 13 und 15). Während ein Überschuß an Erbiumtriflat eine geringe Verbesserung der Diastereoselektivität bewirkte (Nr. 13, 14), führte ein Überschuß an Samariumtriflat zu einer

[\*] Prof. M. P. Sibi, Dr. J. Ji

Department of Chemistry, North Dakota State University  
Fargo, ND 58105-5516 (USA)  
Telefax: Int. +701/231-8831  
E-mail: Sibi@plains.nodak.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM-54656) gefördert.