

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die Maltoseeinheit im Glycophan **2** relativ beweglich ist und daß Temperatur und Lösungsmittel in Verbindung mit definierten Zucker/Aren Wechselwirkungen das Konformerengleichgewicht dieser Verbindung beeinflussen. Cyclodextrine einerseits und die Glycophane **1** und **2** andererseits sind gute Beispiele für die Präsentation des gleichen Disaccharids in unterschiedlichen Konformationen. Darauf folgt, daß die Maltoseeinheiten in diesen drei Verbindungen auch unterschiedliche Konformationsentropien haben sollten. Dies wiederum könnte die Thermodynamik bei der Bindung^[5] dieser Maltosehaltigen Verbindungen an einen Rezeptor, z.B. das Maltose-bindende Protein, beeinflussen.

Eingegangen am 27. Juni,
veränderte Fassung am 23. September 1997 [Z10609]

Stichwörter: Glycophane · Kohlenhydrate · Molekulare Erkennung · Moleküldynamik-Simulationen · NMR-Spektroskopie

- [1] W. I. Weis, K. Drickamer, *Annu. Rev. Biochem.* **1996**, *65*, 360–473, zit. Lit.
- [2] a) J. C. Spurlino, L. E. Rodseth, F. A. Quiocco, *J. Mol. Biol.* **1992**, *226*, 15–22; b) J. L. Asensio, F. J. Cañada, M. Brux, A. Rodriguez-Romero, J. Jiménez-Barbero, *Eur. J. Biochem.* **1995**, *230*, 621–633.
- [3] a) R. J. Woods, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1995**, *5*, 591–598, zit. Lit.; b) T. Peters, B. M. Pinto, *ibid.* **1996**, *6*, 710–720, zit. Lit.
- [4] R. U. Lemieux, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *29*, 373–380.
- [5] J. P. Carver, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 763–770.
- [6] J. M. Coterón, C. Vicent, C. Bosso, S. Penadés, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10066–10076.
- [7] J. Jiménez-Barbero, E. Junquera, M. Martin-Pastor, S. Sharma, C. Vicent, S. Penadés, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11198–11204.
- [8] a) K. Kobayashi, Y. Asakawa, Y. Kato, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10307–10313; b) B.-L. Poh, Ch. M. Tan, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9581–9592.
- [9] J. C. Morales, S. Penadés, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5011–5014.
- [10] a) M. E. Gress, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 2490–2495; b) K. Lindner, W. Saenger, *ibid.* **1982**, *38*, 203–210.
- [11] Es wurde das MM3*-Kraftfeld-Verfahren und das GB/SA-Solvatationsmodell, wie in MACROMODEL Vers. 4.5 eingebunden, verwendet. Eine der Esterbindungen wurde als die Ringschlußbindung ausgewählt. Für die Startgeometrie wurden für die glycosidischen Torsionswinkel ϕ/ψ Minimalwerte von $-3^\circ/-30^\circ$ und für Φ_a/Ψ_a die Werte $-60^\circ/-180^\circ$ festgelegt. Die Hydroxymethylgruppe in Position 5' von **2** wurde so gesetzt, wie durch $J_{5'6'R} = 10.2$ Hz und $J_{5'6'S} < 1$ Hz angezeigt wird. Weitere Einzelheiten zu den Berechnungen siehe Lit. [7].
- [12] a) A. S. Shashkov, G. M. Lipkind, N. K. Kochetkov, *Carbohydr. Res.* **1986**, *147*, 175–182; b) S. N. Ha, L. J. Madsen, J. W. Brady, *Biopolymers* **1988**, *27*, 1927–1952; c) V. Tran, A. Buleon, A. Imberty, S. Perez, *ibid.* **1989**, *28*, 679–690; d) T. Peters, B. Meyer, R. Stuiken-Prill, R. Somorjai, J.-R. Brisson, *Carbohydr. Res.* **1993**, *238*, 49–73; e) K.-H. Ott, B. Meyer, *ibid.* **1996**, *281*, 11–34.
- [13] J. L. Asensio, J. Jiménez-Barbero, *Biopolymers* **1995**, *35*, 55–73. Die ROESY-Spektren wurden unter Annahme isotroper Bewegung und externer Relaxation von 0.1 s^{-1} berechnet. Ein τ_c -Wert von 0.27 ns wurde verwendet, um die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen (Varian Unity 500) und berechneten ROEs zu erzielen.

Molekulare Magnete mit T_c -Werten über 100 K und Koerzitivfeldern bis zu 6500 Oe: Synthesen von $[\text{M}^{\text{II}}(\text{tcne})_2] \cdot x \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$)^{**}

Jie Zhang, Jürgen Ensling, Vadim Ksenofontov, Philipp Gütlich, Arthur J. Epstein und Joel S. Miller*

Molekulare Magnete mit Spins, die an organischen Radikalen lokalisiert sind, werden derzeit mit wachsenden Interesse interdisziplinär untersucht.^[1, 2] Zur Stabilisierung von molekularen Magneten haben sich zwei Arten organischer Radikale als besonders effizient erwiesen, die starke Elektronenacceptoren sind: Tetracyanethen (TCNE) und Dinitroxide. Mit diesen konnten unterschiedliche Arten^[2] von molekularen Magneten hergestellt werden – Metallocene und Manganoporphyrin-Elektronentransfer-Salze von TCNE ($[\text{FeCp}_2^+] \cdot [\text{TCNE}]^-$, $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$; $[\text{Mn}(\text{tpy})]^+ \cdot [\text{TCNE}]^-$, $\text{H}_2\text{TPP} = meso\text{-Tetraphenylporphyrin}$) sowie $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]$ -Dinitroxidaddukte ($\text{hfac} = \text{Hexafluoracetetylacetonat}$) mit $(\text{Me}_2\text{C}_2)_2(\text{NO})_2\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr}$), $[\text{V}(\text{tcne})_x] \cdot y \text{Solvans}$ ^[3, 4] und auch einige Dinitroxide. Im Unterschied zu den anderen Arten von molekularen Magneten gibt es von den bei Raumtemperatur magnetischen Verbindungen nur eine: $[\text{V}(\text{tcne})_x] \cdot y \text{Solvans}$; wegen der hohen Ordnungstemperatur ($T_c \approx 400$ K) und der unbekannten Struktur müssen noch weitere Verbindungen dieser Stoffklasse zum Verständnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Wir beschreiben hier die Herstellung und vorläufige Ergebnisse der Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von $[\text{M}(\text{tcne})_2] \cdot x \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [$\text{M} = \text{Fe (1), Mn (2), Co (3), Ni (4)}$].

1 wird durch Reaktion von Eisen(II)-iodid,^[5] das in Form des MeCN-Solvats verwendet wurde, und TCNE hergestellt. Beide Reaktanten werden in CH_2Cl_2 gelöst, und beim Mischen fällt schnell das Produkt aus. Nach Waschen mit CH_2Cl_2 wird die Verbindung im Vakuum bei 30°C 14 Stunden getrocknet.^[6] Das IR-Spektrum von **1** enthält drei scharfe ν_{CN} -Banden bei 2221 (m), 2277 (s) und 2174 cm^{-1} (s) (Tabelle 1), deren Breiten von den Synthesevorstufen und anderen Bedingungen abhängen könnten^[6] und deren Lagen mit denen koordinierter TCNE²⁻-Ionen in Einklang sind. Sie ähneln den ν_{CN} -Banden von $[\text{V}(\text{tcne})_x] \cdot y \text{CH}_2\text{Cl}_2$, sind aber schärfer und treten bei höheren Energien auf. Im Unterschied

[*] Prof. J. S. Miller, J. Zhang
Department of Chemistry, University of Utah
315 S. 1400 E. RM Dock, Salt Lake City, UT 84112-0850 (USA)
Telefax: Int. +801/581-8433
E-mail: jsmiller@chemistry.utah.edu

J. Ensling, V. Ksenofontov, Prof. P. Gütlich
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität
Staudingerweg 9, D-55099 Mainz
Prof. A. J. Epstein
Department of Physics, The Ohio State University
Columbus, OH 43210-1106 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy (Grant DE-FG03-93ER45504) und vom ACS-PRF (Grant 30722-AC5) gefördert. Die Autoren danken Prof. E. Coronado (Universidad de Valencia) sowie Dr. C. M. Wynn und M. Girtu (The Ohio State University) für hilfreiche Diskussionen.

Tabelle 1. IR- ν_{CN} -Absorptionsbanden, Sättigungsmagnetisierung M_s , Ordnungstemperatur T_c und Austauschenergie J von $[\text{M}(\text{tcne})_2] \cdot x \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$).

Synthese ^[a]		$\nu_{\text{CN}} [\text{cm}^{-1}]$		$M_s^{[b]}$ [emu Oe mol ⁻¹]	T_c [K]	$J^{[c]}$ [K]
	vw	m	s			
$[\text{V}(\text{CO})_6]^{[6]}$			2189	10300	ca. 400	53
$\text{MnI}_2 \cdot 0.75 \text{CH}_3\text{CN}$	2280	2224	2181	19000	107	6.1
$\text{FeI}_2 \cdot 0.75 \text{CH}_3\text{CN}$	2279	2221	2177	16900	121	10
$\text{CoI}_2 \cdot 1.67 \text{CH}_3\text{CN}$	2284	2230	2187	8000	44	5.9
$\text{NiI}_2 \cdot 1.05 \text{CH}_3\text{CN}$	2290	2237	2194 (Schulter)	15800	44	11

[a] Der angegebene Reaktant wurde mit TCNE in CH_2Cl_2 umgesetzt. [b] Bei 2 K und 5 T. [c] Siehe Text.

zum amorphen $[\text{V}(\text{tcne})_x] \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ist **1** dem Röntgenpulverdiagramm zufolge allerdings teilweise kristallin (Abb. 1). Das Diagramm konnte aber bisher nicht indiziert werden, da die Elementarzelle dieses niedrigsymmetrischen Beugungsmusters noch nicht identifiziert werden konnte.

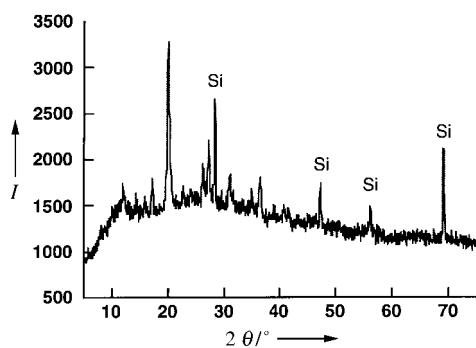


Abb. 1. Röntgenpulverdiagramm^[10] von $[\text{Fe}(\text{tcne})_2] \cdot 0.75 \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die mit Si bezeichneten Reflexe stammen von einem internen Si-Standard. I = relative Intensität.

Elementaranalysen und thermogravimetrischen Untersuchungen zufolge ist die postulierte Formel richtig, und x liegt zwischen 0.4 und 1.1.

Der Oxidations- und Spinzustand von **1** wurden durch ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie bestimmt. Innerhalb der Erfassungsgrenzen konnte nur ein Eisenzentrum nachgewiesen werden. Oberhalb von 95 K absorbiert die Verbindung mit hoher chemischer Verschiebung ($\delta = 1.23(1) \text{ mm s}^{-1}$) und mit Quadrupolkopplung ($\Delta E_q = 3.26(1) \text{ mm s}^{-1}$), was auf eine fünf- oder sechsfach koordinierte High-spin- Fe^{II} -Verbindung^[7] hindeutet (Abb. 2). Kühlst man unter 95 K ab, werden die Spektren wegen der magnetischen Aufspaltung komplexer ($\delta = 1.24(1) \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_q = 3.31(1) \text{ mm s}^{-1}$, $H_{\text{int}} = 229(1) \text{ KOe}$, Abb. 2). Die magnetische Aufspaltung setzt bei der durch Untersuchung des Magnetismus bestimmten kritischen Temperatur ein (siehe unten).

Vorläufige Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften ergaben, daß $[\text{Fe}(\text{tcne})_2] \cdot 0.75 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ein komplexes magnetisches Verhalten aufweist, das im wesentlichen von der Herstellung und der Lösungsmittelmenge unabhängig ist.^[6] Die Suszeptibilität kann nicht an die Curie-Weiß-Kurve $\chi \propto (T - \theta)^{-1}$ angepaßt werden, wie man es bei High-spin-d⁶- Fe^{II} -Zentren in oktaedrischer Umgebung und bei Spin-Bahn-Kopplung erwartet.^[8] Bei Temperaturen unterhalb 121 K (T_c) tritt spontane Magnetisierung ein. T_c wurde durch Extrapo-

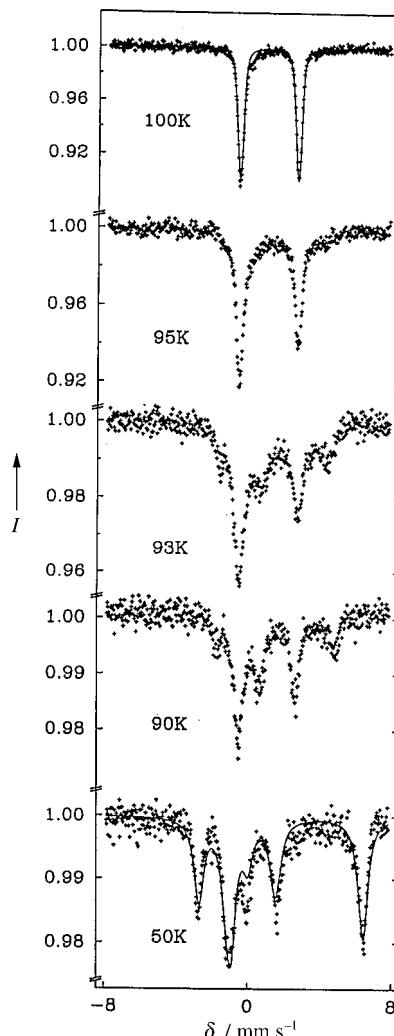


Abb. 2. ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren von **1** bei 50, 90, 93, 95 und 100 K. I = Intensität.

lieren der Magnetisierungs-Temperatur-Kurve ermittelt (Abb. 3). Bei 2 K hängt die Magnetisierung auf komplexe, noch weitgehend ungeklärte Weise vom angelegten Feld ab und erinnert an metamagnetisches Verhalten (Abb. 4). Bei 5 T und 2 K beträgt die Magnetisierung ca. 16900 emu Oe mol⁻¹. Zur Sättigung sind allerdings höhere Feldstärken erforderlich. Dieser Sättigungswert der Magnetisierung entspricht drei Spins mit $S = 1/2$ und ist um 63 % größer als der ähnliche Wert von $[\text{V}(\text{tcne})_x] \cdot y \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10300 emu Oe mol⁻¹), das aus $[\text{V}(\text{CO})_6]$ ^[4] hergestellt wurde. Auch ist er größer als der Wert (11200 emu Oe mol⁻¹), der bei

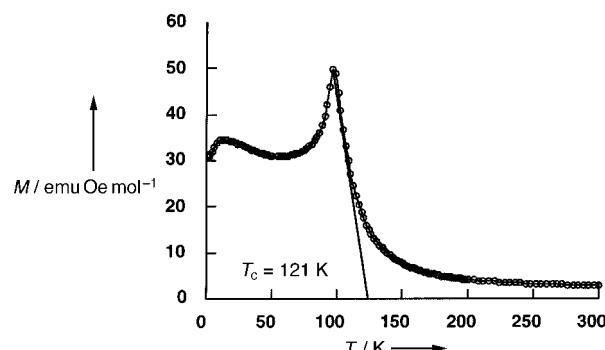


Abb. 3. Nullfeld-Magnetisierung M von $[\text{Fe}(\text{tcne})_2] \cdot 0.75 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ als Funktion der Temperatur.

antiferromagnetischer Kopplung zwischen einem Fe^{II} -Zentrum mit $S=2$ und zwei TCNE[–]-Ionen mit $S=1/2$ zu erwarten ist. Zudem ist er wesentlich kleiner als der bei ferromagnetischer Kopplung zu erwartende Wert von $33\,500 \text{ emu Oe mol}^{-1}$. Obwohl T_c kaum oder gar nicht von der Synthese abhängt, weisen die bei 2 K erhaltenen und auch an metamagnetisches Verhalten erinnernden Hystereseschleifen auf eine starke Variation des Koerzitivfeldes H_c hin, das z.B. von 300 bis 3000 G reicht (Abb. 4). Die beim Abkühlen

niedrigen Temperaturen wie 40°C Lösungsmittelverluste eintreten, das Solvens aber vor der Zersetzung der Probe nicht vollständig freigesetzt wird. Da CH_2Cl_2 ein nichtkoordinierendes Lösungsmittel ist, liegt dies wahrscheinlich daran, daß **1** ein dreidimensionales Gitter bildet, aus dem das eingeschlossene CH_2Cl_2 nur dann vollständig entweichen kann, wenn die Struktur zusammenbricht. **1** ist nicht pyrophor wie $[\text{V}(\text{tcne})_x] \cdot y \text{Solvans}$, zersetzt sich aber an der Luft. Eine Fluorolube-Verreibung von **1** zeigt Anzeichen einer H_2O -Absorption, nachdem sie 40 Minuten der Luft ausgesetzt war. Längerer Luftzutritt führte zu einer Verbreiterung und Verschiebung der ν_{CN} -Bande zu 2230 cm^{-1} ; die Probe wurde zudem amorph.

Ähnliche Reaktionen von TCNE und Acetonitrilsolvaten von MII_2 lieferten $[\text{M}(\text{tcne})_2] \cdot x \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [$\text{M}=\text{Mn}$ (**2**), Co (**3**), Ni (**4**)]. Vorläufige Untersuchungen ergaben magnetische Ordnungen mit T_c -Werten von 44 K für **3** sowie **4** und 107 K für **2** (siehe Tabelle 1). Diese Werte sind deutlich kleiner als die der sonst analogen Vanadiumverbindung.^[9] Mit dem Ausdruck $T_c = JzS(S+1)/3k_B$ für die mittlere Feldstärke (wobei J die Austauschenergie, k_B = die Boltzmann-Konstante und z die Zahl der nächsten Nachbarn ist) sowie mit $H = -2JS_a \cdot S_b$ und der Annahme von sechs nächsten Nachbarn nehmen die J -Werte in der folgenden Reihe ab: $[\text{V}(\text{tcne})_x] \cdot y \text{CH}_2\text{Cl}_2 \gg \mathbf{4} \approx \mathbf{1} > \mathbf{2} \approx \mathbf{3}$ (siehe Tabelle 1). Den Pulverdiagrammen zufolge hat **2** die gleiche Struktur wie **1**.^[10] **3** und **4** beugen hingegen nur schwach und scheinen nicht isomorph zu **1** zu sein. Wegen der Zusammensetzung und der Ähnlichkeit der ν_{CN} -Absorptionen von **2**–**4** ordnen wir allen Metallzentren die Oxidationsstufe zwei zu. Analog kann man den schwierig zu bestimmenden Oxidationsstufen der Vanadiumzentren des bei Raumtemperatur magnetischen $[\text{V}(\text{tcne})_x] \cdot y \text{CH}_2\text{Cl}_2$ den Wert zwei zuordnen.

Hysteresen treten unterhalb von T_c bei **1**, **3** und **4** sowie bei $[\text{V}(\text{tcne})_x] \cdot y \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[3, 4] nicht aber bei **2** auf. Das Koerzitivfeld variiert von Probe zu Probe. Dennoch traten Koerzitivfelder zwischen 300 (**4**) und 6500 Oe (**3**) auf. Die Form der Hysteresekurven ist charakteristisch für metamagnetisches Verhalten. Sie werden ebenso wie die magnetischen Eigenschaften bei Wechselfeldern Gegenstand gründlicherer Untersuchungen sein.

Hier wurde ein neuer Syntheseweg zur Herstellung einiger neuer molekularer Magnete des Typs $[\text{M}^{II}(\text{tcne})_2] \cdot x \text{CH}_2\text{Cl}_2$ beschrieben. Diese neuen Verbindungen haben T_c -Werte über 100 K, und die Koerzitivfelder erreichen 6500 Oe.

Eingegangen am 21. August 1997 [Z 10851]

Stichwörter: Eisen · Magnetochemie · Molekulare Magnete · Radikale · Tetracyanthen

[1] *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176* (Proceedings on the Conference on Ferromagnetic and High Spin Molecular Based Materials (Hrsg.: J. S. Miller, D. A. Dougherty)); *NATO ARW Molecular Magnetic Materials*, **1991**, *E198* (Proceedings on the Conference on Molecular Magnetic Materials (Hrsg.: O. Kahn, D. Gatteschi, J. S. Miller, F. Palacio)); *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *232/233* (Proceedings on the Conference on the Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials (Hrsg.: H. Iwamura, J. S. Miller)); *ibid.* **1995**, *271*–*274* (Proceedings on the Conference on Molecule-based Magnets (Hrsg.: J. S. Miller, A. J. Epstein)); *ibid.* **1997**, *305/306* (Proceedings on

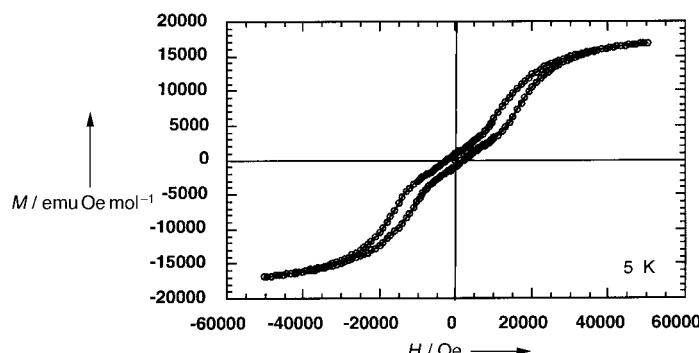


Abb. 4. Darstellung einer Hysterese $M(H)$ von $[\text{Fe}(\text{tcne})_2] \cdot 0.75 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei 2 K. Das beobachtete Koerzitivfeld beträgt bei dieser Probe 2300 Oe, und die Sättigung tritt bei 16900 emu Oe mol⁻¹ ein.

aufgenommenen Feld- und Nullfeld-Kurven zeigen im einzelnen eine starke Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und vom Alterungszustand. Außerdem weisen die aus $[\text{FeI}_2] \cdot x \text{CH}_3\text{CN}$ und TCNE hergestellten Verbindungen eine metastabile Verunreinigung auf, wenn die Reaktionszeit weniger als vier Tage beträgt. Diese Verunreinigung trägt zu einem breiten Übergang bei etwa 150 K bei.

1 ist thermisch bemerkenswert stabil. Das IR-Spektrum, das Röntgenpulverdiagramm und die magnetischen Messungen an einer Probe, die 38 Stunden auf 130°C erwärmt wurde, deuten darauf hin, daß die chemischen und die Strukturmerkmale der Verbindung nach dem Erwärmen noch vorhanden waren, abgesehen vom Verlust von Lösungsmittelmolekülen. Teilweise thermisch zersetzt war magnetischen Messungen zufolge eine auf 180°C erhitzte Probe, und das IR-Spektrum wies auf weitgehende Zersetzung hin, wenn die Verbindung auf 200°C erhitzt wurde. Die thermogravimetrischen Untersuchungen belegen, daß zwar schon bei so

the Conference on Molecular-Based Magnets (Hrsg.: K. Itoh, T. Takui, J. S. Miller); M. M. Turnbull, T. Sugimoto, L. K. Thompson, *ACS Symp. Ser.* **1996**, 644.

- [2] Übersichtsartikel: a) A. L. Buchachenko, *Russ. Chem. Rev.* **1990**, 59, 307; O. Kahn, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, 68, 89; *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**; b) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 392; D. Gatteschi, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 635; c) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 114; J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Science* **1988**, 240, 40; *Chem. Rev.* **1988**, 88, 201; J. S. Miller, A. J. Epstein in *New Aspects of Organic Chemistry* (Hrsg.: Z. Yoshida, T. Shiba, Y. Ohsiro), VCH, New York, **1989**; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 385; *Adv. Chem. Ser.* **1995**, 245, 161.
- [3] a) J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science* **1991**, 252, 1415; b) J. S. Miller, G. T. Yee, J. M. Manriquez, A. J. Epstein in Lit.^[3d], S. 461 (*La Chim. La Ind.* **1992**, 74, 845); c) A. J. Epstein, J. S. Miller in Lit.^[3d], S. 475 (*La Chim. La Ind.* **1993**, 75, 185); d) *Proceedings of Nobel Symposium NS-81 Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure*, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [4] J. Zhang, P. Zhou, W. B. Brinckerhoff, A. J. Epstein, C. Vazquez, R. S. McLean, J. S. Miller, *ACS Symp. Ser.* **1996**, 644, 311.
- [5] G. S. Girolami, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1339.
- [6] **1** kann auch durch Umsetzung von $[FeI_2] \cdot xCH_3CN$ oder $[Fe^{II}(NCMe)_4][B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4]_2$ mit $[nBu_4N]TCNE$ in CH_2Cl_2 synthetisiert werden.
- [7] P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein in *Inorganic Concepts 3: Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Berlin, **1988**, S. 19, 56–77.
- [8] a) J. S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press, Cambridge, **1961**, S. 271. b) Wenn das Fe^{II} -Zentrum in einer tetraedrischen Anordnung vorliegt, entsprechen die Abweichungen von der Curie-Weiß-Kurve einer starken antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen High-spin- Fe^{II} mit $S=2$ und $[TCNE]^-$ mit $S=1/2$ oberhalb von 240 K ($\theta = -120$ K) und starken ferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen 115 und 185 K ($\theta \approx +100$ K).
- [9] Wie bei der Herstellung von $[V(tcne)_3] \cdot y$ Solvens^[3, 4] beobachtet, liefern Reaktionen von $[M^{II}I_2] \cdot x$ MeCN (M = Mn, Fe, Co, Ni) in MeCN magnetische Substanzen, die niedrigere T_c -Werte aufweisen.
- [10] Pulverdiagrammdaten: korrigierte d -Werte [\AA] (normierte Intensität): M = Fe: 7.393 (38), 5.123 (25), 4.425 (100), 3.266 (25), 2.862 (21), 2.462 (21); M = Mn: 7.455 (15), 5.210 (17), 4.470 (100), 3.314 (33), 2.912 (25), 2.494 (23).

α -Silylether als Hydroxymethylanionen-Äquivalente in photoinduzierten radikalischen Elektronentransferadditionen**

Guido Gutenberger, Eberhard Steckhan* und Siegfried Blechert

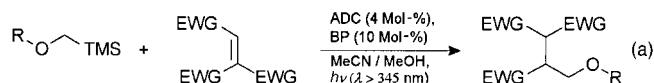
Hydroxymethylanionen-Äquivalente (d¹-Synthone) sind gefragte, umgepolte Synthesebausteine in der Organischen Chemie.^[1] Eine der wenigen erfolgreichen Anwendungen

[*] Prof. Dr. E. Steckhan, Dipl.-Chem. G. Gutenberger
Kekulé-Institut für Organische Chemie und
Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735683
E-mail: steckhan@uni-bonn.de

Prof. Dr. S. Blechert
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin
[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung (I/71748), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert.

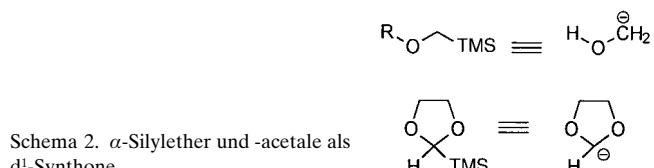
ist die Lithiierung von Carbamaten in Gegenwart von (–)-Spartein nach Hoppe.^[2] Eine Alternative ist die Addition von nucleophilen Hydroxy- oder Alkoxyethylradikalen an elektronenarme Doppelbindungen. Die Oxidation von Ethern, z.B. auf elektrochemischem Weg,^[3] liefert zwar im Zuge der Elektronenabgabe mit nachfolgender Deprotonierung die gewünschten Radikale, allerdings lassen sich Ether wegen ihrer hohen Oxidationspotentiale nur schlecht oxidieren. Außerdem werden Alkoxyradikale sofort zu den entsprechenden Carbeniumionen oxidiert. Durch Einführung einer Silylgruppe in α -Position zum Sauerstoffatom lässt sich das Oxidationspotential zwar drastisch absenken,^[4] die Oxidation des nach Silylgruppenabspaltung gebildeten Radikals zum Kation ist aber auch in diesem Fall unvermeidbar. In Anlehnung an unsere Untersuchungen zur Bildung von Aminomethylradikalen^[5] stellen wir hier einen neuen Weg zur Herstellung von Hydroxymethylanionen-Äquivalenten aus α -Silylethern durch photoinduzierte Elektronentransferkatalyse (PET-Katalyse) vor. Nach dieser Methode können geschützte α -Hydroxymethylradikale unter milden,^[6] nicht-oxidierenden Bedingungen hergestellt werden. Eine mehrstufige Alternative zur Bildung von α -Silyloxyalkylradikalen ist die radikalische Brook-Umlagerung von β -Silylalkoxyradikalen, die durch intramolekulare radikalische Cyclisierung von ω -Bromacylsilanen zugänglich sind.^[7]

Bei der von uns entwickelten Methode wird durch Ein-Elektronen-Oxidation intermedien ein α -Silyletherradikalkation erhalten, das unter Fragmentierung die Silylgruppe als Elektrofug abspaltet. Durch Bestrahlung mit UV/Vis-Licht in Gegenwart katalytischer Mengen an 9,10-Anthracendicarbonitril (ADC; 4 Mol-%) und Biphenyl (BP; 10 Mol-%) gelang die Addition von α -Silylethern an acceptorsubstituierte Alkene. Auf diesem Weg können γ -acceptorsubstituierte Alkoxy- bzw. Hydroxyverbindungen hergestellt werden (Schema 1).



Schema 1. PET-katalysierte Addition von α -Silylethern an acceptorsubstituierte Alkene. EWG = elektronenziehende Gruppe, Acceptor; TMS = Trimethylsilyl; R = Benzyl, TBDMS, Methyl.

Die verwendeten α -Silylether **1–4** lassen sich als Hydroxymethylanionen-Äquivalente oder, im Fall des 2-Trimethylsilyl-1,3-dioxolans **5**, als Formylanionen Äquivalent einsetzen (Schema 2). Somit entspricht die Reaktion einem neuen, der



Michael-Addition analogen Weg zur direkten Addition von Hydroxymethylgruppen an elektronenarme Doppelbindungen.

Die Additionen wurden mit den in Tabelle 1 aufgeführten α -Silylethern durchgeführt. Methoxymethyltrimethylsilan **1**