

dische Oxidation von **9** und **10** eine unerwünschte Blockierungs-Deblockierungs-Sequenz umgangen werden. Wie geplant, ermöglichte das einstufige Entschützen den einfachen und recht effizienten Zugang zu den natürlich vorkommenden Enantiomeren Alkannin **1** und Shikonin **2** (80% Ausbeute bei ca. 50% Umsatz). Die analytischen Daten waren in Einklang mit den für die Naturstoffe publizierten ($^1\text{H-NMR}$,^[14, 28] $^{13}\text{C-NMR}$,^[14, 28] IR,^[14] UV,^[3] HR-MS,^[14a, b] Circular dichroismus (CD),^[5a, 14e] Schmp.,^[3] Tabelle 1). Darüber hinaus erforderte die anodische Oxidation nur einen geringen experimentellen Aufwand: eine ungeteilte Zelle mit Graphit-Elektroden, eine konstante externe Spannung (3 V),^[29] 50proz. wäßriges Acetonitril als Lösungsmittel und 1M LiClO_4 als Leitsalz. Bei weniger als 50% Umsatz wurde das gewünschte Produkt gemäß DC-Kontrolle glatt gebildet, mit weiter fortschreitender Reaktion entstanden allerdings Nebenprodukte. Dieser Schritt sollte mit einer besseren elektrochemischen Ausstattung, vor allem bei genauerer Spannungskontrolle, noch effizienter verlaufen.

Wir haben also eine neue Schutzgruppenmethode für 5,8-Dihydroxynaphthochinone entwickelt, die leicht unter milden Bedingungen angewendet werden kann und uns in Kombination mit einer hohenantioselektiven Keton-Reduktion die kurzen und praktischen Synthesen der beiden Enantiomere Alkannin **1** und Shikonin **2** ermöglicht. Eine Reihe von Strukturanaloga – nicht nur einfache Ester, sondern auch komplexer gebaute Derivate – können nun chemisch synthetisiert und biologisch untersucht werden.

Eingegangen am 18. September 1997 [Z 10945]

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Naphthochinone • Naturstoffe • Oxidationen • Totalsynthesen

- [1] a) P. Dioskorides in *De Materia Medica*, Vol. IV.23 (Hrsg.: Max Wellman), Berloni Apud Weidmannos, Berlin, **1958**, S. 187–188; b) R. Gunther in *The Greek Herbal of Dioscorides*, Vol. IV, Hafner, New York, **1968**, S. 421.
- [2] R. Majima, C. Kuroda, *Acta Phytochim. (Tokyo)* **1922**, 1, 43–65.
- [3] H. Brockmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1936**, 521, 1–47.
- [4] a) R. H. Thomson, *Naturally Occurring Quinones*, 2. Aufl., Academic Press, New York, **1971**, S. 248–251; b) *Naturally Occurring Quinones III, Recent Advances*, Chapman & Hall, New York, **1987**, S. 219–223.
- [5] a) H. Fukui, M. Tsukada, H. Mizukami, M. Tabata, *Phytochemistry* **1983**, 22, 453–456; b) Y. Ikeda, N. Ishida, C. Fukaya, K. Yokoyama, M. Tabata, H. Fukui, G. Honda, *Chem. Pharm. Bull.* **1991**, 39, 2351–2352.
- [6] V. P. Papageorgiou, *Experientia* **1978**, 34, 1499–1501.
- [7] V. P. Papageorgiou, *Planta Med.* **1980**, 38, 193–203, zit. Lit.
- [8] G. Honda, F. Sakakibara, K. Yazaki, *J. Nat. Prod.* **1988**, 51, 152–154.
- [9] a) M. Hayashi, *Nippon Yakurigaku Zasshi* **1977**, 73, 193–203; b) S. Tanaka, M. Tajima, M. Tsukada, M. Tabata, *J. Nat. Prod.* **1986**, 49, 466.
- [10] B.-Z. Ahn, K.-U. Baik, G.-R. Kweon, K. Lim, B.-D. Hwang, *J. Med. Chem.* **1995**, 38, 1044–1047, zit. Lit.
- [11] M. Hayashi, *Nippon Yakurigaku Zasshi* **1977**, 73, 205–214.
- [12] M. Hayashi, *Nippon Yakurigaku Zasshi* **1977**, 73, 177–191.
- [13] H. Wagner, B. Kreher, K. Jurcic, *Arzneim. Forsch.* **1988**, 38, 273–275.
- [14] a) A. Terada, Y. Tanoue, A. Hatada, H. Sakamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 987–988; b) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 205–213; c) A. M. Moiseenkov, N. N. Balanueva, V. L. Novikov, G. B. Elyakov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1987**, 295, 614–617; d) Y. Tanoue, A. Terada, Y. Sugyo, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1437–1439; e) M. Braun, C. Bauer, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 1157–1164; f) V. L. Novikov, N. N. Balanueva, A. M. Moiseenkov, G. B. Elyakov, *Izv. Akad. Nauk.*

Ser. Khim. **1992**, 1901–1910; g) S. Torii, K. Akiyama, H. Yamashita, T. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 2917–2922; h) E. A. Couladouros, Z. F. Plyta, A. T. Strongilos, V. P. Papageorgiou, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7263–7266.

- [15] Y. Shimai, T. Koga, (Pias Co., Ltd.) JP-B 63156741, **1988** [Chem. Abstr.] **1989**, 110, 23567u].
- [16] Y. Tanoue, A. Terada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 2039–2045.
- [17] Für eine mit niedrigen Ausbeuten verlaufende Dreistufensynthese zum Entschützen des anderen Regioisomers siehe Lit.^[14g].
- [18] Andere Methoden zur Demethylierung von Naphthazarin-Ethern (z.B. mit AlCl_3)^[16] können wegen der Säureempfindlichkeit der Seitenkette von **1** und **2** nicht angewendet werden.
- [19] F. A. Chen, H. W. Cheng, A.-B. Wu, H.-C. Hsu, C.-Y. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* **1996**, 44, 249–251.
- [20] R. E. Moore, P. J. Scheuer, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3272–3283.
- [21] R. Huot, P. Brassard, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 838–842.
- [22] D. B. Bruce, R. H. Thomson, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1089–1096.
- [23] F. Dallacker, J. Jacobs, W. Coerver, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1000–1007. Strenger Sauerstoffausschluß ist Voraussetzung für den Erfolg dieser Reaktion.
- [24] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3815–3818.
- [25] J. Einhorn, C. Einhorn, J.-L. Luche, *Synth. Commun.* **1990**, 20, 1105–1112.
- [26] a) H. C. Brown, J. Chandrasekharan, P. V. Ramachandran, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1539–1546; b) P. V. Ramachandran, A. V. Teodorovic, M. V. Rangaishenvi, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2379–2386; c) R. K. Dar, *Aldrichimica Acta* **1994**, 27, 43–51.
- [27] Die Enantiomerenüberschüsse wurden durch 500-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse der Mosher-Ester ermittelt, wobei beide Enantiomere von α -Methoxy- α -trifluormethylphenylsäurechlorid verwendet wurden. Es trat jeweils nur ein Diastereoisomer auf: a) J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2543–2549; b) J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 512–519; c) für eine bequeme experimentelle Methode siehe: D. E. Ward, C. K. Rhee, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 7165–7166.
- [28] K. Inoue, M. Akaji, H. Inouye, *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, 33, 3993–3997.
- [29] D. A. Frey, N. Wu, K. D. Moeller, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8317–8320.

Ein „spinfrustriertes“ System aus organischen Radikalen und magnetischen Metallionen

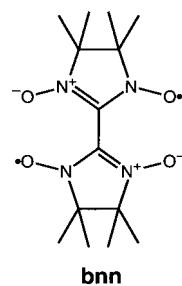
Megumi Tanaka, Kenji Matsuda, Tetsuji Itoh und Hiizu Iwamura*

Antiferromagnetisch gekoppelte Spins können in mehrkernigen Komplexen aus paramagnetischen Metallionen^[1] und π -kreuzkonjugierten organischen Polyradikalen in dreieckigen, schmetterlingsförmigen, tetraedrischen oder cubanartigen Strukturen sowie in Strukturen mit daraus kombinierten Topologien angeordnet sein.^[2] Damit bieten solche

[*] Prof. Dr. H. Iwamura, M. Tanaka, Dr. K. Matsuda, Dr. T. Itoh
Institute for Fundamental Research in Organic Chemistry
Kyushu University
6-10-1 Hakozaki, Higashiku, Fukuoka, 812-81 (Japan)
Fax: (+81)92-642-2735
E-mail: iwamura@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for COE Research „Design and Control of Advanced Molecular Assembly Systems“ (Nr. 08CE2005) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert. Wir danken Prof. Katsuya Inoue, Institute for Molecular Science, für die Hilfe bei der Anfertigung der Kristallsruckturanalyse. T.I. dankt der Japan Society for the Promotion of Science für ein Post-Doc-Stipendium.

Materialien vielfältige Möglichkeiten zum Entwurf von Spinsystemen mit konkurrierenden Wechselwirkungen, bei denen sich trotz antiferromagnetischer Kopplung zwei benachbarte Spins parallel anordnen müssen. Wenn außerdem der Grundzustand entartet ist, wird das System als „spinfrustriert“ bezeichnet. Die Vielseitigkeit der aus Molekülen aufgebauten, magnetischen Materialien ist in Heterospinsystemen, die aus paramagnetischen Metallionen und verbrückenden, freien organischen Radikalliganden bestehen, wesentlich erhöht.^[3] Das Diradikal 2,2'-Bis(1-oxyl-3-oxid-4,4,5,5-tetramethylimidazolinyl) (bnn), das erstmals von Ullman et al. beschrieben^[4] und später von Rey et al. in seinen magnetischen Eigenschaften charakterisiert wurde,^[5]



weckte unser Interesse als ein zweifach zweizähniger, paramagnetischer Ligand für magnetische Metallionen. Wir beschreiben hier ein neues spinfrustriertes System, welches aus Mangan(II)-bis(hexafluoracetylacetonat) ($[\text{Mn}(\text{hfac})_2]$) und bnn aufgebaut ist und eine schmetterlingsförmige („Butterfly“-) Spinanordnung aufweist.

Der Komplex wurde durch Umsetzung von wasserfreiem $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]$ mit bnn in Form dunkelgrüner Kristalle erhalten, deren Zusammensetzung elementaranalytisch zu $[\text{Mn}(\text{hfac})_2] \cdot \text{bnn} = 2:1$ bestimmt wurde.^[6] Die Kristall- und Molekülstruktur (Abb. 1) wurden röntgenographisch bestimmt.^[7] Die Molekülstruktur von bnn im Komplex ist der des freien bnn sehr ähnlich.^[5] Die Bindungslänge C(1)-C(8) ist mit 1.44(2) Å nahezu die gleiche, wie die im freien Ligand (1.439(3) Å), und der Diederwinkel zwischen den beiden „Ullman-Nitronylnitroxid-Radikal“-Einheiten beträgt sowohl im Komplex als auch im freien Liganden 55°. Diese Ähnlichkeiten weisen

darauf hin, daß der bnn-Ligand den $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]$ -Komplex bei nur minimaler Störung der Struktur bildet und daß die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Radikalzentren durch die Komplexierung nur geringfügig verändert werden sollten.

Die magnetischen Messungen mit $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]_2(\text{bnn})$ wurden mit einem SQUID-Suszeptometer/Magnetometer durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität χ bei 500 G ist in Abbildung 2 als χT -T-

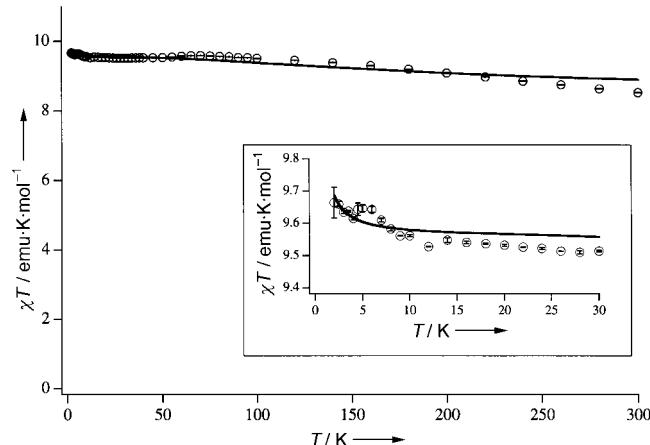


Abb. 2. χT -T-Auftragung für $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]_2(\text{bnn})$ bei 500 G. Die theoretische Kurve (siehe Text) ist als durchgezogene Linie dargestellt.

Auftragung dargestellt. Die χT -Werte sind im Bereich von 300 bis 2 K nahezu konstant.

Der Spin-Hamilton-Operator \mathbf{H} für dieses „Butterfly“-System ist durch Gleichung (1) gegeben,^[1b] wobei J die

$$\mathbf{H} = -2J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_1) - 2J_{13}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 \quad (1)$$

$$E = -J[\mathbf{S}_1(\mathbf{S}_1 + 1) - \mathbf{S}_{13}(\mathbf{S}_{13} + 1) - \mathbf{S}_{24}(\mathbf{S}_{24} + 1)] - J_{13}[\mathbf{S}_{13}(\mathbf{S}_{13} + 1)] \quad (2)$$

Austauschkopplungskonstante zwischen den 3d-Spins des Mn^{II} -Ions und den 2p-Spins des organischen Liganden (entsprechend den Spins im Bereich der „Flügel“ bzw. des „Körpers“ des Schmetterlings) und J_{13} die Wechselwirkung zwischen den beiden 2p-Spins des Liganden bedeuten (Schema 1a). Die Eigenwerte E sind durch Gleichung (2) gegeben, mit $\mathbf{S}_T = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$, $\mathbf{S}_{13} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_3$ und $\mathbf{S}_{24} = \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_4$.

Eine theoretische Gleichung für die Temperaturabhängigkeit von χ läßt sich unter Berücksichtigung der Boltzmann-Verteilung der vier Spins auf die Energieniveaus herleiten und wurde den beobachteten Daten angepaßt (Abb. 2). Für die beste Anpassung wurde $J/k_B = -68.1 \pm 4.6$ K und $J_{13}/k_B = -408 \pm 28$ K erhalten. Der letztere Wert kommt dem im freien bnn sehr nahe und ist absolut nur ca. 10% kleiner als dieser (-447.4 K).^[5] Sowohl J als auch J_{13} sind negativ, was bestätigt,

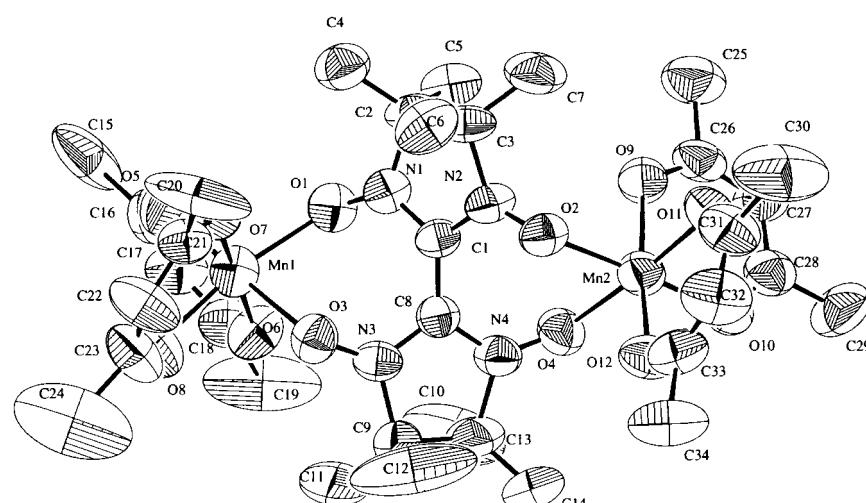
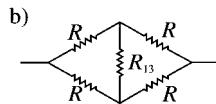
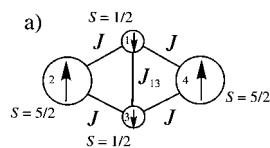


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]_2(\text{bnn})$ (Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Fluor- und die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-C(8) 1.44(2), Mn(1)-O(1) 2.150(8), Mn(1)-O(3) 2.201(9), O(1)-N(1) 1.28(1), O(3)-N(3) 1.28(1), N(2)-O(2) 1.28(1), N(4)-O(4) 1.25(1), O(2)-Mn(2) 2.168(7), O(4)-Mn(2) 2.18(1); O(3)-Mn(1)-O(1) 83.8(3), Mn(1)-O(1)-N(1) 126.8(6), N(3)-O(3)-Mn(1) 124.5(6), O(2)-Mn(2)-O(4) 84.8(3), Mn(2)-O(4)-N(4) 127.3(7), N(2)-O(2)-Mn(2) 121.6(6).



Schema 1. a) Spinanordnung für den Grundzustand von $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]_2(\text{bnn})$; b) Wheatstone-Brücke.

daß zwei jeweils benachbarte Spins immer antiferromagnetisch gekoppelt sind. Demzufolge muß im Vierspinsystem eine konkurrierende Wechselwirkungen vorliegen, da sich zwei benachbarte Spins, ungeachtet der antiferromagnetischen Kopplung, parallel anordnen.

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung von $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]_2(\text{bnn})$ wurde bei 2 K gemessen. Die Anpassung einer theoretischen Brillouin-Funktion an die gemessenen Daten (Abb. 3) legt nahe, daß der Zustand nahe des

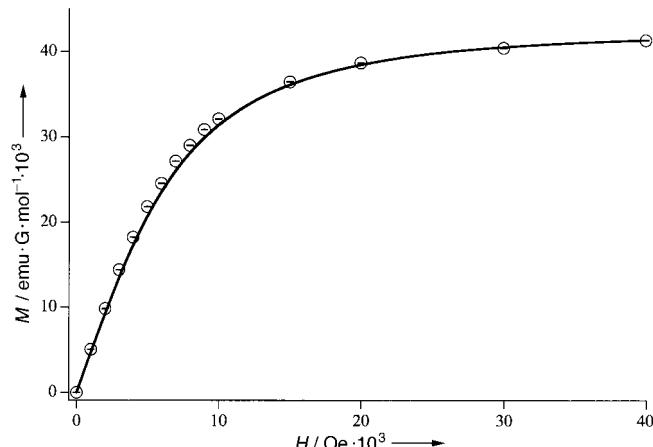


Abb. 3. Abhängigkeit der Magnetisierung M von $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]_2(\text{bnn})$ von der magnetischen Feldstärke H bei 2 K. Die durchgezogene Linie zeigt den theoretischen Kurvenverlauf für $S=4$.

Zustandes $S=4$ populiert ist (Schema 1a). Obwohl J_{13} negativer ist als J , scheint die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Spins im Bereich der „Flügel“ und denen im Bereich des „Körpers“, J , zu dominieren, so daß die beiden Spins mit $S=1/2$ der bnn-Einheit gezwungen werden, sich parallel anzuordnen. Der „Butterfly“-Konfiguration und den beiden Spins mit $S=5/2$ der Mangan-Ionen in den „Flügel“-Positionen werden eine wesentliche Rolle bei der Festlegung dieser Spinkonfiguration zugeordnet.

Aus Gleichung (2) geht hervor, daß der Grundzustand ein Zustand mit $S=4$ oder entartet mit $S=0, 1, 2, 3, 4, 4, 5$ ist, wenn gilt $6|J| > |J_{13}|$ bzw. $6|J| = |J_{13}|$. Der vorliegende Fall von $6|J| \approx |J_{13}|$ legt die letztergenannte Möglichkeit nahe, d.h., es handelt sich hier tatsächlich um ein spinfrustriertes System.

Die „Butterfly“-Konfiguration der vier Spins (Schema 1a) und die Tatsache, daß auch große J_{13} -Wechselwirkungen die beiden „Körper“-Spins in $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]_2(\text{bnn})$ nicht antiparallel anzuordnen vermögen, gestattet den formalen Ver-

gleich dieses Systems mit einer Wheatstone-Brücke in einem elektrischen Schaltkreis (Schema 1b). In einer abgestimmten Wheatstone-Brücke fließt kein Strom durch R_{13} , auch wenn R_{13} sehr klein ist (stromloser Zustand). Im Hinblick auf die Informationsverarbeitung auf molekularer Ebene ist die Nachahmung eines elektrischen Schaltkreises durch molekulare Materialien sehr lehrreich.^[8]

Wir haben hier ein Heterospinsystem beschrieben, welches konkurrierende Wechselwirkungen zwischen organischen Radikalen und Übergangsmetallionen aufweist. In diesem System führt die „Butterfly“-Spinkonfiguration dazu, daß die starke antiferromagnetische Wechselwirkung nicht wirksam ist, und J und J_{13} stehen in einem geeigneten Verhältnis zueinander, um ein spinfrustriertes System mit entartetem Grundzustand zu bilden.

Experimentelles

Herstellung der Probe: Eine Suspension von $[\text{Mn}(\text{hfac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (165 mg, 0.32 mmol) in *n*-Heptan (40 mL) wurde unter Rückfluß erhitzt, um H_2O durch azeotrope Destillation zu entfernen. Die nach der Zugabe von bnn (50 mg, 0.16 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) erhaltene dunkelgrüne Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt, um CH_2Cl_2 zu entfernen. Der grüne Niederschlag wurde abfiltriert und gab dunkelgrüne Tafeln von $[\text{Mn}_2(\text{hfac})_4(\text{bnn})]$ (153 mg, 76%). Die Probe für die röntgenographische Untersuchung wurde aus CH_2Cl_2 /Heptan umkristallisiert: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1258, 1651, 3002 \text{ cm}^{-1}$.

Magnetische Messungen: Eine feinkristalline Probe in einer Kapsel wurde an einem Quantum-Design-MPMS-5S-SQUID-Suszeptometer bei 500 G vermessen. Die Korrekturen bezüglich diamagnetischer Anteile erfolgten unter Verwendung der Pascal-Konstanten.

Eingegangen am 15. September 1997 [Z10924]

Stichwörter: Magnetische Eigenschaften • Mangan • Radikale

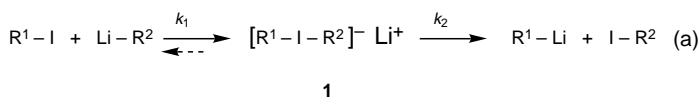
- [1] a) J. Villaian, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1977**, *10*, 1717–1734; b) J. B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2086–2097; c) J. K. McCusker, J. B. Vincent, E. A. Schmitt, M. L. Mino, K. Shin, D. K. Coggins, P. M. Hagen, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1991**, *113*, 3012–3021; d) J. K. McCusker, C. A. Christmas, P. M. Hagen, R. K. Chadha, D. F. Harvey, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1991**, *113*, 6114–6124; e) D. N. Hendrickson in *Research Frontiers in Magnetochemistry* (Hrsg.: C. J. O'Connor), World Scientific, Singapore, **1993**, S. 87–108; f) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**, Kapitel 10.5; g) O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 109.
- [2] a) K. Awaga, T. Okuno, A. Yamaguchi, M. Hasegawa, T. Inabe, Y. Maruyama, N. Wada, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 3975–3981; b) J. Fujita, M. Tanaka, H. Suemune, N. Koga, K. Matsuda, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9347–9351.
- [3] a) A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 331–429; b) H. Iwamura, K. Inoue, T. Hayamizu, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 243–252; c) N. Yoshioka, M. Irisawa, Y. Mochizuki, T. Kato, H. Inoue, S. Ohba, *Chem. Lett.* **1997**, 251–252; d) H. Oshio, T. Watanabe, A. Ohta, T. Ito, U. Nagashima, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 691–692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 670–671; e) D. Luneau, J. Laugier, P. Rey, G. Ulrich, R. Ziessel, P. Legoll, M. Drillon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 741–742.
- [4] E. F. Ullman, D. G. B. Boocock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1161–1162.
- [5] F. Alies, D. Luneau, J. Laugier, P. Rey, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2922–2925.

- [6] Elementaranalyse (%): ber. für $C_{34}H_{28}N_4O_{12}F_{24}Mn_2$: C 32.66, H 2.26, N 4.48; gef. C 32.72, H 2.26, N 4.52.
- [7] Kristallographische Daten für $[(Mn(hfac)_2)_2(bnn)]$: $C_{34}H_{28}N_4O_{12}F_{24}Mn_2$, $M_r = 1250.45$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$, $a = 13.305(1)$, $b = 18.617(1)$, $c = 11.0825(6)$ Å, $\alpha = 101.885(5)$, $\beta = 100.968(5)$, $\gamma = 103.359(6)$ °, $V = 2530.6(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.641$ g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 54.26$ cm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte an einem Rigaku-AFC7R-Diffraktometer bei 296 K mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å). Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und verfeinert zu $R = 0.082$, $R_w = 0.079$, für 3677 unabhängige Reflexe mit $|F_o| > 1.5\sigma(|F_o|)$ und 685 Parametern. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100688“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] a) A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687–5692; b) A. P. deSilva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature* **1993**, *364*, 42–44; c) A. Credi, V. Balzani, S. J. Langford, J. F. Stoddart *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2679–2681.

α-Iodalkyl-Iod-at-Komplexe als beobachtbare Zwischenstufen im Iod-Magnesium-Austausch**

Volker Schulze, Mark Brönstrup, Volker P. W. Böhm, Peter Schwerdtfeger, Michael Schimeczek und Reinhard W. Hoffmann*

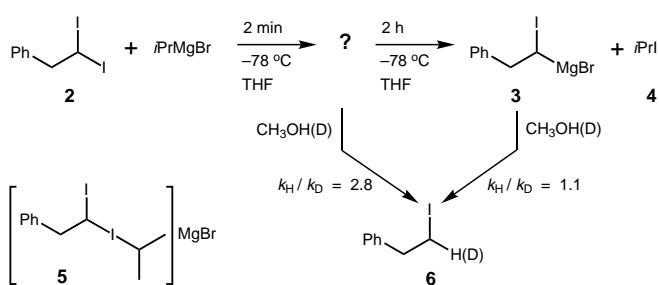
Der Halogen-Metall-Austausch ist seit seiner Entdeckung durch Wittig^[1] und Gilman^[2] das Thema mechanistischer Betrachtungen.^[3] Vier-Zentren-Übergangszustände,^[4] Radikalkettenreaktionen^[5] oder Reaktionen über Halogen-at-Komplexe^[6] wurden diskutiert. Über einen kinetischen Beweis für die Bildung einer Zwischenstufe – möglicherweise des at-Komplexes **1** – im Iod-Lithium-Austausch [Gl. (a)]



berichtete Reich.^[7] Ihm gelang es auch, den Iod-at-Komplex **1** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$) spektroskopisch zu beobachten.^[8] Calabrese konnte einen at-Komplex (**1**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{F}_5$) kristallisieren, bei dem das Lithiumkation durch zwei TMEDA-Liganden abgeschirmt wird.^[9] Wir berichten hier über die Beobachtung eines Iod-at-Komplexes (**5**) beim Iod-Magnesium-Austausch^[10] am 1,1-Diodalkan **2** (Schema 1).

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dr. V. Schulze, Dipl.-Chem. M. Brönstrup, Dipl.-Chem. V. P. W. Böhm, Dr. P. Schwerdtfeger, Dr. M. Schimeczek, Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg, Fax: (+49) 6421-28-8917, E-mail: RWHO@ps1515.chemie.uni-marburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Schema 1. Bildung des Iod-at-Komplexes im Iod-Magnesium-Austausch des 1,1-Diodalkans **2**.

Wurde **2** mit Isopropylmagnesiumbromid bei -78°C in THF umgesetzt, so bildete sich während 2 Stunden quantitativ das Carbenoid **3**, was wir aus der Bildung des Iodalkans **6** folgern, das nach Reaktion mit CH_3OH entstand. Bei der Zugabe von Isopropylmagnesiumbromid oder von Diisopropylmagnesium zu **2** in THF trat sofort eine tiefgelbe Farbe auf,^[11] die über etwa 2 Stunden abklang. Wir vermuteten, daß die Farbe von einem at-Komplex (**5**) herrührt. Hinweise auf die Verbindung, die die Farbe verursacht, kann ein Vergleich der Kinetik der Farbintensitätsabnahme mit der Zeitabhängigkeit anderer zu bestimmender Werte des Systems liefern: Das Tiefen-UV/Vis-Spektrum einer 0.007 M Lösung von **2** zeigte nach der Zugabe eines Äquivalents Diisopropylmagnesium eine Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 409$ nm. Die Absorptionsbande verschwand bei -78°C nach einem Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung ($k = 1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, Abb. 1); bei Verwendung von zwei Äquivalenten Diisopropylmagnesium erhöhte sich die Geschwindigkeit, es gilt $k = 3.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

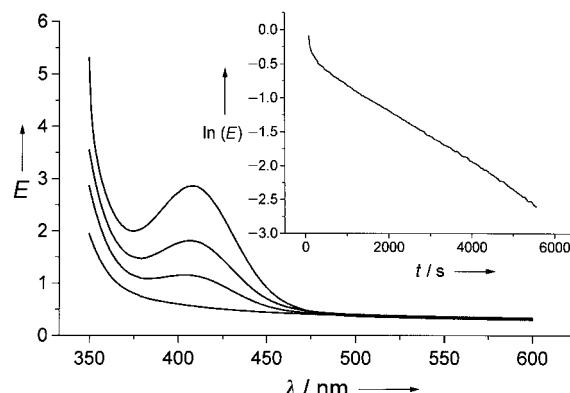


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der UV/Vis-Spektren des α -Iodalkyl-Iod-at-Komplexes **5**.

Da der Chromophor der „Fingerabdruck“ der farbigen Zwischenstufe ist, berechneten wir die UV-Absorption einer Modellverbindung, des α -Iodomethyl-Iod-at-Anions **8**. Dazu wurden CAS/MP2-Rechnungen^[12] gewählt, da sich durch diese Methoden die Absorptionseigenschaften von Diiodmethan vernünftig wiedergeben lassen. Wir erhielten für **8** ein Absorptionsmaximum bei 431 nm, was qualitativ gut mit dem experimentell ermittelten Wert der farbigen Zwischenstufe übereinstimmt.

Ungeklärt bleibt die Frage, ob die farbige Verbindung stöchiometrisch als Zwischenstufe bei der Reaktion von **2** zu **3**