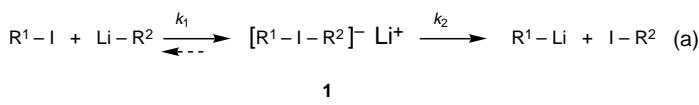


- [6] Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{34}H_{28}N_4O_{12}F_{24}Mn_2$ : C 32.66, H 2.26, N 4.48; gef. C 32.72, H 2.26, N 4.52.
- [7] Kristallographische Daten für  $[(Mn(hfac)_2)_2(bnn)]$ :  $C_{34}H_{28}N_4O_{12}F_{24}Mn_2$ ,  $M_r = 1250.45$ , triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $a = 13.305(1)$ ,  $b = 18.617(1)$ ,  $c = 11.0825(6)$  Å,  $\alpha = 101.885(5)$ ,  $\beta = 100.968(5)$ ,  $\gamma = 103.359(6)$ °,  $V = 2530.6(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.641$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 54.26$  cm<sup>-1</sup>. 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\*

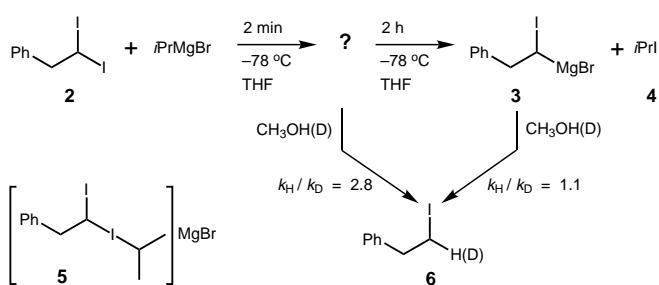
Der Halogen-Metall-Austausch ist seit seiner Entdeckung durch Wittig<sup>[1]</sup> und Gilman<sup>[2]</sup> das Thema mechanistischer Betrachtungen.<sup>[3]</sup> Vier-Zentren-Übergangszustände,<sup>[4]</sup> Radikalkettenreaktionen<sup>[5]</sup> oder Reaktionen über Halogen-at-Komplexe<sup>[6]</sup>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



berichtete Reich.<sup>[7]</sup> Ihm gelang es auch, den Iod-at-Komplex **1** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ ) spektroskopisch zu beobachten.<sup>[8]</sup> 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.<sup>[9]</sup> Wir berichten hier über die Beobachtung eines Iod-at-Komplexes (**5**) beim Iod-Magnesium-Austausch<sup>[10]</sup> 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  $-78^\circ\text{C}$  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  $\text{CH}_3\text{OH}$  entstand. Bei der Zugabe von Isopropylmagnesiumbromid oder von Diisopropylmagnesium zu **2** in THF trat sofort eine tiefgelbe Farbe auf,<sup>[11]</sup> 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  $-78^\circ\text{C}$  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  $k = 3.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

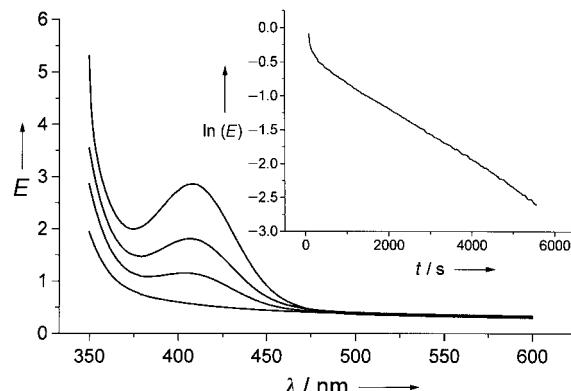


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der UV/Vis-Spektren des  $\alpha$ -Iodalkyl-Iod-at-Komplexes **5**.

Da der Chromophor der „Fingerabdruck“ der farbigen Zwischenstufe ist, berechneten wir die UV-Absorption einer Modellverbindung, des  $\alpha$ -Iodomethyl-Iod-at-Anions **8**. Dazu wurden CAS/MP2-Rechnungen<sup>[12]</sup> 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**

gebildet wird oder ob sie lediglich in substöchiometrischen Mengen in einer Nebenreaktion entsteht. Eine Zugabe von Methanol zur gelben Lösung nach zwei Minuten lieferte keine Information, da wieder nur das Iodalkan **6** (97%) erhalten wurde.

Eine kurzlebige Zwischenstufe kann anhand einer Reaktionsverzweigung durch eine Konkurrenzkonstante charakterisiert werden, die angibt, wie die Spezies zwischen zwei Reaktionspfaden selektiert.<sup>[13]</sup> Dazu versetzen wir die Reaktionslösung jeweils nach unterschiedlichen Zeitintervallen mit einem 1:1-Gemisch aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Die Zugabe zur farblosen Lösung nach zwei Stunden zeigte, daß **3** mit einem kinetischen Isotopeneffekt von  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.1$  „protoniert“ wird. Wurde das  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OD}$ -Gemisch zwei Minuten nach dem Mischen von **2** und Isopropylmagnesiumbromid zugefügt, ergab sich ein kinetischer Isotopeneffekt von  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.6$ . Dies deutet darauf hin, daß die gelbe Lösung substantielle Mengen einer von **3** verschiedenen Verbindung enthalten muß. Aus den in Abbildung 2 für mehrere Zeitintervalle gezeigten Daten schließen wir, daß zuerst eine Verbindung gebildet wird, die mit einem Isotopeneffekt von etwa 2.8 protoniert wird. Aus der zeitlichen Veränderung des Isotopeneffekts zeigt sich, daß diese Verbindung mit einer Ge-

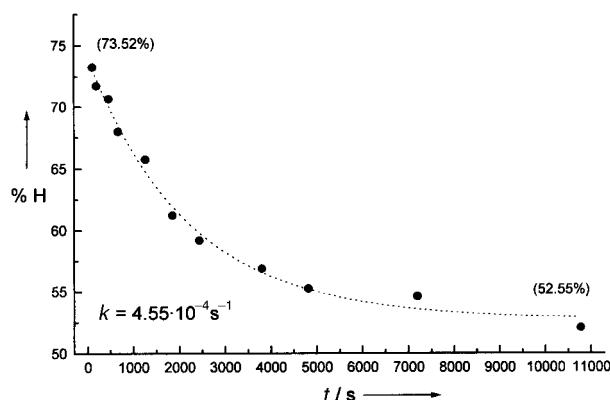


Abb. 2. Protonengehalt (%) im Produkt **6** in Abhängigkeit von der Zeit bis zur Zugabe des  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OD}$ -Gemisches. Umgesetzt wurden 1.0 Äquivalente **2** und 0.8 Äquivalente  $i\text{PrMgBr}$  in THF ( $-78^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.4\text{ M}$ ).

schwindigkeitskonstante von  $4.8 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$  zerfällt, was mit der Geschwindigkeit der Intensitätsabnahme der gelben Farbe übereinstimmt.

An diesem Punkt versuchten wir, die Zwischenstufe durch Tieftemperatur-Rapid-Injection-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Dazu wurde eine Lösung von Diiodalkan **2** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  in eine auf  $-75^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von Diisopropylmagnesium in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  injiziert. Die Intensität der <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Ausgangsverbindung **2** nahm mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $5 \times 10^{-2}\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$  ab, während die Signale des (einfacher zu beobachtenden) Produktes **4** mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $5 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$  an Intensität zunahmen. Da sich die Reaktionsgeschwindigkeiten um den Faktor 50–100 unterscheiden, muß eine Zwischenstufe beteiligt sein. Die folgenden <sup>1</sup>H-NMR-Signale konnten der Zwischenstufe zugeordnet werden:  $\delta = 2.98$  (dd,  $J = 12.7, 7.9\text{ Hz}$ , 1H), 3.24 (t,  $J = 11.9\text{ Hz}$ , 1H), 3.45 (dd,  $J = 10.4, 8.0\text{ Hz}$ , 1H).

Die Intensität des Signals bei 2.98 ppm nahm mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $4 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$  ab, was erneut mit den Zeitabhängigenkeiten des Isotopeneffekts bei der Reaktion mit Methanol und der Entfärbung übereinstimmt. Unter Einbeziehung der Berichte von Calabrese<sup>[9]</sup> und Reich<sup>[8]</sup> sind wir zuversichtlich, daß die beobachtete Zwischenstufe der Iod-at-Komplex **5** ist.

Was erhöht die Lebensdauer des at-Komplexes **5**, so daß er unter den üblichen Bedingungen des Halogen-Metall-Austausches beobachtet werden kann? Die beträchtliche Stabilisierung muß mit dem zweiten vorhandenen Iodatom zusammenhängen, das hilft, die negative Ladung zu delokalisieren. Darauf deuten die aus ab-initio-Rechnungen erhaltenen Daten hin (Abb. 3).<sup>[14, 15]</sup> Sie zeigen, daß die negative Ladung nicht dem hypervalenten Iodatom zuzuordnen ist, sondern im at-Komplex **7** gleichmäßig über die Kohlenstoffatome und in **8** ungleichmäßig auf die beiden Seiten des at-Komplexes verteilt ist. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß Elektrophile ( $\text{MgX}^+$ ,  $\text{H}^+$ ) den at-Komplex **5** an der Seite mit dem größeren Anteil der negativen Ladung, oder anders gesagt, an der schwächeren und längeren Kohlenstoff-Iod-Bindung angreifen.

Der Befund, daß Iod-at-Komplexe leicht protoniert werden, führte zum folgenden Experiment: Wurde Isopropyl-

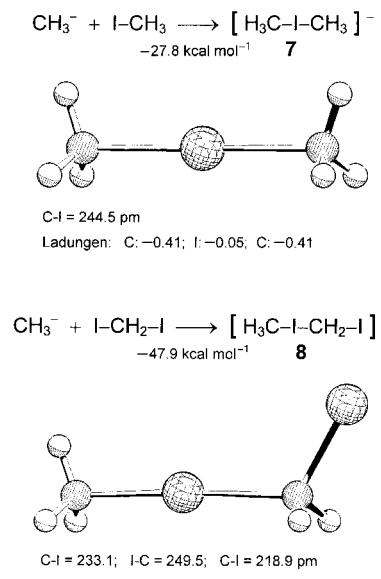


Abb. 3. Berechnete Strukturen von Iod-at-Komplexen.

magnesiumchlorid bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von **2** und 20 Äquivalenten  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OD}$  gegeben, so wurde wieder das Iodalkan **6** in 15% Ausbeute erhalten. Der Isotopengehalt zeigte, daß die Protonierung auf der Stufe des at-Komplexes **5** und nicht auf der des Carbenoids **3** stattfand. Dieses Ergebnis widerspricht der Vorstellung,<sup>[20]</sup> daß ein Halogen-Metall-Austausch in Anwesenheit von Protonendonatoren vollständig abläuft. Unsere Befunde legen eher nahe, daß er nicht zu Ende kommt, weil die Protonierung bereits auf der Stufe des at-Komplexes erfolgt.<sup>[21]</sup> Es scheint daher ratsam, zu überprüfen, welche der In-situ-Absangreaktionen oder intramolekularen Reaktionen, die bisher durch Halogen-

gen-Metall-Austausch erzeugten Organolithiumverbindungen zugeschrieben wurden, wirkliche Reaktionen dieser Verbindungen sind und welche eher durch Halogen-at-Komplexe verursacht werden.<sup>[22]</sup>

Eingegangen am 22. Oktober 1997 [Z11068]

**Stichwörter:** at-Komplexe • Carbenoide • Hypervalente Verbindungen • Iod • Metallierungen

- [1] G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1938**, *71*, 1903–1912.
- [2] H. Gilman, W. Langham, A. L. Jacoby, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 106–109.
- [3] W. F. Bailey, J. J. Patricia, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 1–46.
- [4] J. Villiéras, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 1520–1532.
- [5] a) H. R. Ward, R. G. Lawler, R. A. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 746–748; b) A. R. Lepley, R. L. Landau, *ibid.* **1969**, *91*, 748–749; c) E. C. Ashby, T. N. Pham, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1291–1300.
- [6] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Tetrahedron* **1958**, *3*, 91–93.
- [7] H. J. Reich, N. H. Phillips, I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4101–4103.
- [8] a) H. J. Reich, D. P. Green, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3444–3445; b) *ibid.* **1991**, *113*, 1414–1416.
- [9] W. B. Farnham, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2449–2451.
- [10] J. Villiéras, *Organomet. Chem. Rev. A.* **1971**, *7*, 81–94.
- [11] Diese Beobachtung wurde 1992 erstmals durch P. Meister in unserem Labor gemacht.
- [12] Für die CAS/MP2-Rechnungen<sup>[16]</sup> wurden für Iod die 46 inneren (core) Elektronen durch Pseudopotentiale (effective core potentials, ECP) ersetzt.<sup>[17]</sup> Der Valenzbasissatz für Iod ist (8s, 8p, 1d)/[6s, 6p, 1d]. Für Kohlenstoff und Wasserstoff verwendeten wir Basissätze des Typs 6-311++G(d,p).<sup>[18]</sup> Die Geometrie der Modellverbindung **8** wurde auf MP2-Niveau unter Verwendung der gleichen Basissätze optimiert. Es folgten CAS/MP2-Rechnungen mit einem aktiven Raum von 45 Konfigurationen. Alle Berechnungen wurden mit Gaussian 94 durchgeführt.<sup>[19]</sup>
- [13] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 783–820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 751–762.
- [14] a) J. Ciosowski, P. Piskorz, M. Schimeczek, G. Boche, *J. Am. Chem. Soc.* eingereicht; b) G. Boche, M. Schimeczek, J. Ciosowski, P. Piskorz, *J. Org. Chem.* eingereicht.
- [15] MP2(full) mit 6-311++G(d)<sup>[18]</sup> für C und H; ECP und (4s, 4p, 1d)/[3s, 3p, 1d] für Iod. Die angeführten Ladungen sind AIM-Ladungen: W. F. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford **1994**.
- [16] J. J. McDouall, K. Peasley, M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *148*, 183–196.
- [17] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1762–1774.
- [18] a) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654; b) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [19] Gaussian 94 von Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [20] a) W. F. Bailey, J. J. Patricia, T. T. Nurmi, W. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1861–1864; b) A. Schmidt, G. Köbrich, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1253–1258; c) P. Beak, T. J. Musick, C. Liu, T. Cooper, D. J. Gallagher, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7330–7335, zit. Lit.
- [21] Eine solche Möglichkeit wurde ausführlich für den Sulfoxid-Lithium-Austausch diskutiert: P. G. Theobald, W. H. Okamura, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6565–6568.
- [22] Dies könnte auch, wie von A. Maercker vorgeschlagen,<sup>[23]</sup> für Reaktionen zutreffen, die einem 1,1-Dilithioalken<sup>[24]</sup> zugeschrieben werden.
- [23] A. Maercker, B. Bös, *Main Group Metal Chem.* **1991**, *14*, 67–71.
- [24] J. Barluenga, M. A. Rodriguez, P. J. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5567–5568.

## In-situ-XRD-Untersuchung der frühen Stadien von MCM-41-Synthesen in einem Rohrreaktor\*\*

Mika Lindén, Stephan A. Schunk und Ferdi Schüth\*

MCM-41, ein mesoporöses Silicat mit hexagonal angeordneten zylindrischen Poren, ist im Bereich der Compositmaterialien sehr interessant, da die Poren durchmesser zwischen 2 und 10 nm kontrolliert eingestellt werden können,<sup>[1, 2]</sup> was durch die Verwendung von Tensiden ermöglicht wird. Normalerweise werden die MCM-41-Synthesen bei Tensidkonzentrationen durchgeführt, bei denen das Tensid nur in Gegenwart von Silicat Mesphasen bildet, was auf eine starke Tensid-Silicat-Wechselwirkung hindeutet. Hier wird erstmals die kontinuierliche Herstellung von MCM-41 in einem Rohrreaktor beschrieben, die gleichzeitig eine In-situ-Untersuchung der Kinetik der Mesphasenbildung durch Röntgendiffraktometrie auf mesoskopischer Längenskala ermöglicht. Diesen Untersuchungen zufolge bildet sich die hexagonale Mesophase innerhalb der ersten drei Minuten der Reaktion, ohne daß vorher Intermediaphasen entstehen. Unterschiedliche Modelle wurden zur Beschreibung des Bildungsmechanismus von MCM-41 entwickelt, etwa von Beck et al.<sup>[2]</sup> Ein detaillierteres Mechanismusmodell wurde von Monnier et al. veröffentlicht,<sup>[3]</sup> nach dem imtemediär auch eine lamellare Phase vor der hexagonalen Phase auftreten kann. Es wurden die mehrzähnige Bindung der Silicatoligomere, die bevorzugte Polykondensation der Silicate an der Tensid-Silicat-Grenzfläche und der Ladungsdichteausgleich als Schlüsselfaktoren bei der Bildung von MCM-41 angeführt. Da aber viele Herstellungsmethoden veröffentlicht wurden, könnten einige der betrachteten Reaktionsschritte wegen anderer Synthesebedingungen (z. B. Silicatquelle, Tensidkonzentration, pH-Wert, verwendete Säuren/Basen) verändert sein. Dies ist besonders von Bedeutung, wenn organische Siliciumverbindungen wie Tetraethoxysilan (TEOS) als Silicatquelle verwendet werden. Derartige Reaktanten sind nur begrenzt in wässrigen Phasen löslich, die Bildung einer Öl-Wasser-Emulsion wäre demnach der erste Reaktionsschritt. Wir berichten hier über die Ergebnisse zeitaufgelöster In-situ-XRD-Messungen zur Untersuchung der Kinetik der Bildung der hexagonalen Mesophase an einem derartigen System.

Die betrachtete Reaktion ist viel zu schnell, um genug Meßwerte mit herkömmlichen Meßverfahren aufzunehmen und exakte kinetische Daten erhalten zu können. Daher wurde ein Rohrreaktor gebaut, der mit einer speziell für XRD-Messungen von Lösungen konstruierten Meßzelle verbunden wurde. So wurden die für gute Signal-Rausch-Verhältnisse nötigen

[\*] Prof. Dr. F. Schüth, Dr. M. Lindén,<sup>[+]</sup> Dipl.-Chem. S. A. Schunk  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main  
Telefax: (+49) 69-798-29260  
E-mail: ferdi@schueth.chemie.uni-frankfurt.de

[+] Ständige Adresse:  
Department of Physical Chemistry, Åbo Akademi University  
Portanngatan 3–5, SF-20500 Åbo (Finnland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union gefördert (Projekt ERB-FMRX-CT96-0084). Die Abkürzung XRD (X-ray diffraction) wird hier für Röntgenpulverdiffraktometrie verwendet.