

ermitteln, wurde der lineare Dichroismus im IR-Bereich genutzt. In einem ersten Spektrum wurde das eindringende Licht senkrecht zur Normalen des Substrats orientiert; in einem zweiten bildete der einfallende IR-Strahl mit der Normalen des Substrats einen Winkel von 60°. Der Winkel zwischen der Normalen des Substrats und des Übergangsdipolmomentes kann dann aus β ermittelt werden;^[15] β ist definiert als das Verhältnis der IR-Absorptionen beider Spektren.

Röntgenbeugungsmuster wurden mit einem konventionellen Generator (Kristalloflex, Siemens) erhalten, der eine nichtmonochromatisierte, linienfokussierte Cu_{K α} -Strahlung aussendet. Dieser Strahl durchdringt die Probe, die vertikal befestigt und während der Bestrahlung in Schwingungen versetzt wird. Die integrierten Intensitäten der Bragg-Reflexe wurden mit einem positionsempfindlichen Kurvendetektor vom Typ INEL CPS 120 (mit einer Auflösung von 0.1° in 2 θ) gesammelt, der zur Reflexzuordnung an einem IBM-Computer angeschlossen war.

Die magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS-XL) zwischen 2 und 300 K durchgeführt. Für Experimente dieser Art wurden ca. 300 Schichten auf einer diamagnetischen Mylar-Schicht (0.075 \times 5 \times 15 mm) aufgebracht. Der anschließende Vorgang zur Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde bereits beschrieben.^[11] Die Hystereseschleifen wurden in ca. 5 h aufgenommen. Jede Schleife enthält 180 Datenpunkte. Bei allen Datenpunkten wurde zu deren Stabilisierung eine Zeit von ca. 2 min benötigt. Die Fehler liegen bei den Magnetisierungsdaten zwischen 1 und 5%.

Eingegangen am 13. Mai 1998 [Z11851]

Stichwörter: Cluster • Dünne Filme • Einzelmolekül-Magnete • Magnetische Eigenschaften • Monoschichten

- [1] a) D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, 265, 1054–1058; b) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141–143.
- [2] a) „Magnetism: A supramolecular function“: D. N. Hendrickson, D. M. Adams, C.-C. Wu, S. M. J. Aubin, *NATO ASI Ser. C* **484** **1996**, 357–382; G. Christou, *NATO ASI Ser. C* **484** **1996**, 383–409; b) S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H. L. Tsai, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7746–7754; c) Z. Sun, C. M. Grant, S. L. Castro, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* **1998**, 721–722.
- [3] M. R. Cheesman, V. S. Oganessian, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. J. Thomson, *Chem. Commun.* **1997**, 1677–1678.
- [4] H. J. Eppley, H. L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 301–317.
- [5] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1804–1816.
- [6] S. M. J. Aubin, Z. Sun, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Chem. Commun.* **1997**, 2239–2240.
- [7] J. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3830–3833.
- [8] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145–147.
- [9] B. Schwarzschild, *Phys. Today* **1997**, 17–19.
- [10] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, **1991**.
- [11] M. Clemente-León, C. Mingotaud, B. Agricole, C. Gómez-García, E. Coronado, P. Delhaes, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1143–1145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1114–1116.
- [12] C. T. Seip, G. E. Granroth, M. W. Meisel, D. R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7084–7094.
- [13] J. Reiche, U. Pietsch, H.-P. Fink, H. Lemmetuinen, *Acta Polym.* **1992**, 43, 206.
- [14] K. Takeda, K. Awaga, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 14560–14565.
- [15] M. Vandevyver, A. Barraud, A. Ruaudel-Teixier, P. Maillard, C. Gianotti, *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 85, 571.

Eine neue radikalische Allylierung von Dithiocarbonaten**

Béatrice Sire, Stéphanie Seguin und Samir Z. Zard*

Im Unterschied zu radikalischen Cyclisierungen, die die Herstellung polycyclischer Systeme revolutioniert haben, hatten intermolekulare radikalische Additionen nur einen vergleichsweise geringen Einfluß auf die organische Synthese.^[1] Dies ist hauptsächlich auf die Schwierigkeiten bei der Vermeidung konkurrierender bimolekularer Nebenreaktionen zurückzuführen, die im Falle des intramolekularen Prozesses durch einen hohen Verdünnungsgrad (z. B. durch die langsame Zugabe eines Reagens mit einer Spritze) unterdrückt werden können. Das Problem bei Reaktionen mit Zinnreagentien besteht z. B. darin, eine Wasserstoffatomübertragung auf das Radikal zu verhindern, bevor dieses an das Olefin addiert. Eine besondere Ausnahme bildet die Allylierung mit Allyltriorganozinn.^[2] In diesem Fall ist der Allylübertragungsschritt derjenige, bei der das kettenverlängernde Zinnradikal zurückgebildet wird. Obwohl dieser Schritt im Vergleich zu anderen Radikalreaktionen nicht sehr schnell ist,^[3] finden keine nennenswerten Nebenreaktionen statt. Der Nachteil dieser durchaus verbreiteten und nützlichen intermolekularen C-C-Verknüpfungsmethode besteht wie bei Methoden mit Zinnreagentien ganz allgemein im Zinn selbst: Zinnverbindungen sind teuer, und die Entfernung toxischer Organozinnverunreinigungen ist schwierig.^[4] Dies sind auch die wichtigsten Faktoren, die die Anwendung von Zinnreagentien im großen Maßstab in der Pharmaindustrie einschränken. Die analogen Organosilane oder Organogermane^[5] sind sowohl teurer als auch weniger reaktiv. Die β -Spaltung der C-Si- und der C-Ge-Bindung im radikalischen Addukt verläuft deutlich langsamer als die der C-Sn-Bindung. Allylarylsulfone und -sulfide wurden auf ihre Eignung als allylierende Verbindungen hin untersucht. Aber auch diese Methode verlangt eine stöchiometrische Menge einer Organozinn- oder Distannanverbindung, um aus dem Substrat das Radikal zu bilden.^[6]

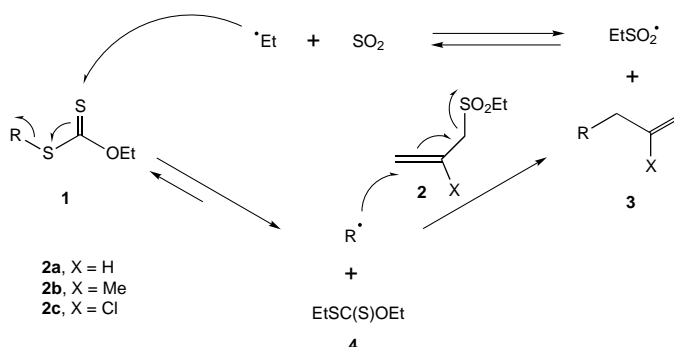
Kürzlich konnten wir zeigen, daß eine radikalische Allylierung ausgehend von aliphatischen Iodiden unter Verwendung von Ethylallylsulfon möglich ist, ohne Zinn oder ein anderes Schwermetall einsetzen zu müssen.^[7] Aliphatische Iodide sind jedoch häufig instabil und empfindlich (z. B. anomere Iodidgruppen bei Zuckern) und werden leicht durch eine Vielzahl ionischer Substitutionen und Eliminierungen abgebaut.^[8] Bromide und Chloride sind zwar unempfindlicher, reagieren aber zu langsam mit Ethylradikalen, um die Kettenreaktion in Gang zu halten. Wir hofften, diese Schwierigkeiten durch den Ersatz des Iodids durch eine Dithiocarbonatgruppe (Xanthat) umgehen zu können. Das Xanthat weist eine ausreichende Affinität

[*] Dr. S. Z. Zard,^[+] Dr. B. Quiclet-Sire, S. Seguin
Institut de Chimie des Substances Naturelles
F-91198 Gif-Sur-Yvette (Frankreich)
Fax: (+33)1-69-07-72-47

[+] Weitere Adresse:
Laboratoire de Synthèse Organique associé au CNRS
Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)
Fax: (+33)1-69-33-30-10

[**] Wir danken Thi-My Ly für die Herstellung von **1e**.

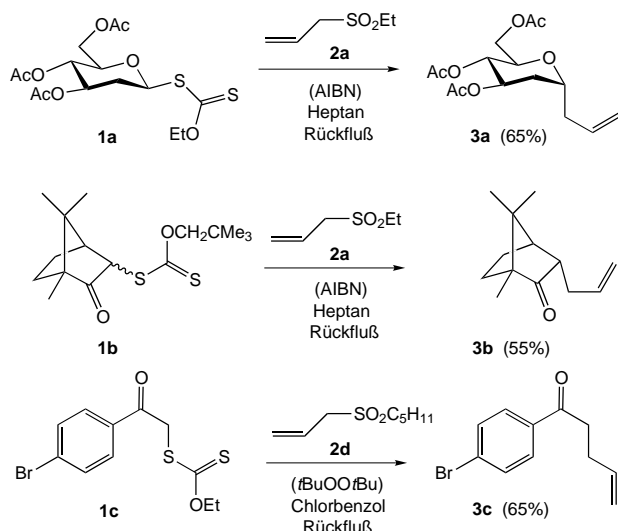
zu Radikalen auf, ist aber weniger anfällig für ionische Abbaureaktionen.^[9] Schema 1 zeigt die geplante Allylierungssequenz.



Schema 1. Radikalische Allylierung eines aliphatischen Xanthats mit Allylethylsulfonen.

Das im Allylübertragungsschritt entstehende Ethansulfonylradikal zerfällt in Schwefeldioxid und ein reaktives Ethylradikal, das in der Lage ist, die Xanthatgruppe der Ausgangsverbindung **1** abzuspalten. So wurde auf einfache Weise ein Kohlenstoffradikal gebildet, ohne Zinn enthaltende Additive einsetzen zu müssen. Allylarylsulfone, die bereits als radikalische Allylierungsreagentien verwendet wurden,^[6] geben Arensulfonylradikale $\text{ArSO}_2\cdot$, die nicht in Arylradikale zerfallen und daher die Kettenreaktion nicht aufrechterhalten.^[10]

Das Xanthat **1a** wurde durch einfache Umsetzung des entsprechenden Bromids mit käuflichem Kalium-*O*-ethylxanthat erhalten. Anders als die entsprechende Iodverbindung kann das kristalline Xanthat problemlos gehandhabt und aufbewahrt werden. Erhitzen von **1a** unter Rückfluß in Heptan mit Ethylallylsulfon im dreifachen Überschuß und Azoisobutyronitril (AIBN) als Initiator lieferte erwartungsgemäß das bekannte^[11] 1 α -Allyl-2-desoxyglucosederivat **3a** in 65 % Ausbeute. Die Konfiguration stimmt mit früheren Beobachtungen zur Addition von Radikalen in anomerer Position überein.^[12] Das aus Campher erhältliche Neopentylxanthat **1b** gab analog das entsprechende allylierte Produkt (Schema 2).



Schema 2. Beispiele für die radikalische Allylierung von Xanthaten mit Allylethyl- und Allylpentylsulfon.

Um die Löslichkeit zu erhöhen, können einige Tropfen Chlorbenzol zur Heptanlösung gegeben werden. Alternativ kann ausschließlich Chlorbenzol als Lösungsmittel verwendet werden; wobei Di-*tert*-butylperoxid als Initiator eingesetzt wird, da es bei der höheren Rückflußtemperatur eine längere Lebensdauer aufweist. Diese Bedingungen sind am Beispiel der Umsetzung von *p*-Bromphenacylxanthat **1c** zum allylierten Produkt **3c** unter Verwendung von Allyl-*n*-pentylsulfon **2d** gezeigt. Obwohl dieses Allylierungsreagens (Schema 1 mit einem Pentylradikal statt des Ethylradikals) die gleiche Ausbeute lieferte, läßt es sich aufgrund seiner geringeren Flüchtigkeit verglichen mit der von **2a** schlechter aus der Reaktionsmischung entfernen.

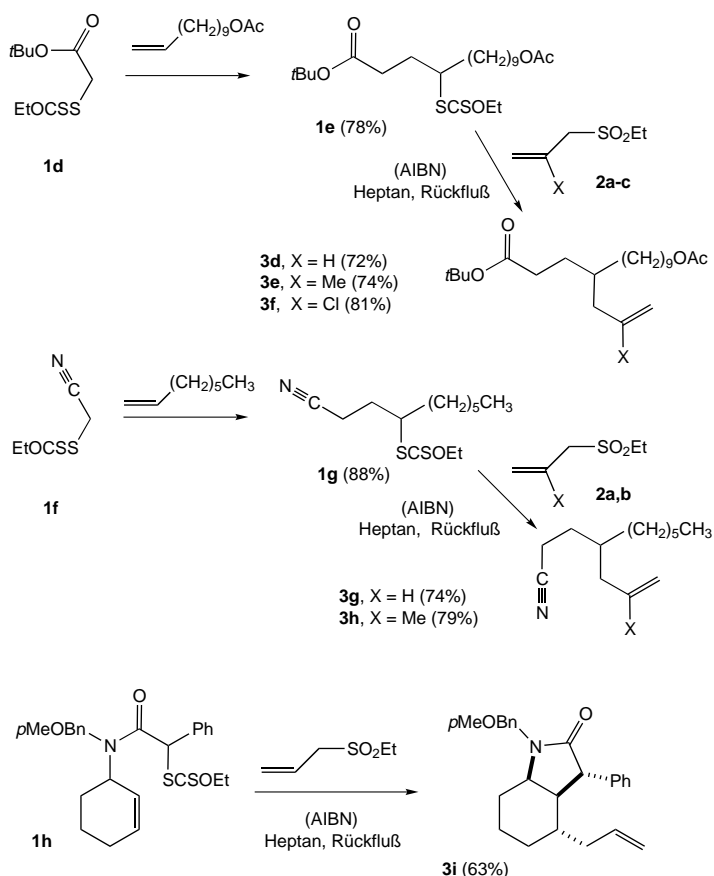
Ein anderer wichtiger Vorteil des Xanthats als Vorstufe besteht darin, die radikalische Allylierung mit einer Xanthatübertragung zu verbinden. Man knüpft so zwei neue C-C-Bindungen an den beiden Brückenköpfen einer nichtaktivierte olefinische Bindung.^[9] Beispielsweise ergibt die radikalische Addition von **1d** an 10-Undecenylacetat **1e** (78 %), welches sich leicht mit Ethylallylsulfon in **3d** (72 % Ausbeute) überführen läßt. Eine solche Umwandlung wäre ausgehend von den entsprechenden Iodiden nur schwer durchführbar. Additionen vom Typ einer Kharasch-Reaktion mit Iodacetaten verlaufen unberechenbar und erfordern oft Hexabutyldistannan, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.^[1c, 13c] Darüber hinaus führt die Reaktion häufig zu γ -Lactonen, indem das Iodatom im Addukt in einer ionischen Ringschlußreaktion durch das Carbonylsauerstoffatom des Esters substituiert wird.^[13] Ein weiteres Beispiel ist die Umsetzung von Octen mit dem Xanthat **1f** (aus Chloracetonitril) zu **1g** mit anschließender Allylierung.

Die Reaktionsbeispiele in Schema 3 zeigen, daß die neue Allylierung auch auf Allylverbindungen mit Substituenten in 2-Position, darunter Chlor und Methyl (**3e**, **3f** und **3h**), ausgedehnt werden kann. Dies eröffnet zahlreiche Möglichkeiten für weitere Modifikationen. Die 2-Chlorallylgruppe (**3f**) ist besonders interessant, da sie mit Base leicht zu einer Acetylengruppe umgesetzt werden kann.^[14] Wie die direkte Umsetzung von **1h** zu **3i** (63 %) zeigt, kann die Allylierung auch auf eine Cyclisierung folgen. Man erhält ausschließlich das abgebildete Diastereomer, dessen Konfiguration anhand des NMR-Spektrums zugeordnet wurde. Im Unterschied zu den vorhergehenden, intermolekularen Reaktionen ist es in diesem Fall nicht notwendig, das zwischenzeitlich gebildete Xanthat zu isolieren.

Wir haben hier einen neuen flexiblen radikalischen Prozeß zur Anknüpfung verschiedener Allylsubstituenten beschrieben, wobei keine toxischen oder teuren Reagentien eingesetzt werden. Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Xanthate lassen sich leicht durch klassische nucleophile Substitutionen mit Xanthatsalzen oder durch radikalische Xanthattransferreaktionen herstellen. Diese Reaktionen sind besonders reizvoll, weil sie die Herstellung komplexer Verbindungen aus einfachen, nichtaktivierten Olefinen ermöglichen.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Unter Inertgas wurde AIBN portionsweise in mehreren Stunden zu einer unter Rückfluß erhitzten Lösung des



Schema 3. Xanthatübertragung und anschließende radikalische Allylierung mit Allylethylsulfonen.

Xanthats (1 mmol) und des gewünschten Allylsulfons (3 mmol) in entgasstem Heptan (4 mL) gegeben; zur Erhöhung der Löslichkeit können einige Tropfen Chlorbenzol zugegeben werden. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingeeengt. Überschüssiges Ethylallylsulfon wurde entfernt, indem man einen Strom trockener Luft über den erwärmten (50–60 °C) Rückstand leitete. Dadurch wurde gleichzeitig das als Nebenprodukt entstandene und relativ flüchtige Diethylxanthat 4 entfernt. Chromatographie an Kieselgel lieferte schließlich das gewünschte Produkt. Wird ausschließlich Chlorbenzol als Lösungsmittel verwendet, sollte Di-tert-butylperoxid als Initiator eingesetzt werden.

Eingegangen am 11. Mai 1998 [Z11841]

Stichwörter: Allylierungen • Allylsulfone • C-C-Kupplung • Radikalreaktionen • Xanthate

- [1] a) B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon, Oxford, **1986**; b) B. Giese, B. Kopping, B. T. Göbel, J. Dickhaut, G. Thoma, K. J. Kulicke, F. Trach, *Org. React.* **1996**, *48*, 301–856; c) D. P. Curran in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 715–831; D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417–439, 489–513.
- [2] a) C. Servens, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, C4–C6; b) J. Grignon, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, C33–C35; c) J. Grignon, C. Servens, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 225–235; d) M. Kosugi, K. Kurino, K. Takayama, T. Migita, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, C11–C13; e) G. E. Keck, J. B. Yates, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3590–3591; f) G. E. Keck, E. J. Enholm, J. B. Yates, M. R. Wiley, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4079–4094; g) G. E. Keck, J. H. Byers, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5442–5444; h) J. E. Baldwin, R. M. Adlington, C. Lowe, I. A. O'Neil, G. L. Sanders, C. J. Schofield, J. B. Sweeney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1030–1031; i) J. E. Baldwin, R. M.

- Adlington, D. J. Birch, C. J. A. Crawford, J. B. Sweeney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1339–1340; j) G. A. Russell, L. L. Herold, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1037–1040; k) K. Mizuno, M. Ikeda, S. Toda, Y. Otsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1288–1290; l) H. Fliri, C.-P. Mak, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3438–3442; m) M.-Y. Chen, J.-M. Fang, Y.-M. Tsai, R.-L. Yeh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1603–1604; n) D. L. J. Clive, C. Chua Paul, Z. Wang, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7028–7032.
- [3] D. P. Curran, P. A. van Elburg, B. Giese, S. Giliges, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2861–2864.
- [4] a) M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1987**; b) W. P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, Wiley, London, **1970**.
- [5] a) J. P. Light, M. Ridenour, L. Beard, J. W. Hershberger, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 17–24; b) M. Kosugi, H. Kurata, K. Kawata, T. Migita, *Chem. Lett.* **1991**, 1327–1328; c) C. Chatgililoglu, C. Ferreri, M. Ballestri, D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *32*, 6387–6390.
- [6] a) F. Pontén, G. Magnusson, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7463–7466; b) D. P. Curran, B. Yoo, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6931–6934; c) C. Chatgililoglu, A. Alberti, M. Ballestri, D. Macciantelli, D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6391–6394.
- [7] F. Le Guyader, B. Quiclet-Sire, S. Seguin, S. Z. Zard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7410–7411.
- [8] R. D. Chambers, S. R. James, *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, **1979**, S. 493–575.
- [9] S. Z. Zard, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 724–737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 672–685.
- [10] a) C. Chatgililoglu in *The Chemistry of Sulfoxes and Sulfoxides* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport, C. J. M. Stirling) Wiley, Chichester, **1988**, S. 1089–1113; b) M. Bertrand, *Org. Prep. Proc. Int.* **1994**, *26*, 257–290.
- [11] S. Danishefsky, J. K. Kerwin Jr., *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3803–3805.
- [12] B. Giese, J. Dupuis, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 622–623.
- [13] a) M. S. Kharasch, P. S. Skell, P. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1055–1059; b) G. A. Kraus, K. Landgrebe, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4039–4046; c) M. Degueil-Castaing, B. DeJeso, G. A. Kraus, K. Landgrebe, B. Maillard, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5927–5930; d) D. P. Curran, C.-T. Chang, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3140–3157.
- [14] Ein kürzlich erschienen Beispiel: H.-J. Liu, D. Sun, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6159–6162.

Herstellung und Charakterisierung von metallosupramolekularen dünnen Polyelektrolytfilmen**

Markus Schütte, Dirk G. Kurth*

Matthew R. Linford, Helmut Cölfen und Helmut Möhwald

Die Herstellung und Untersuchung molekularer und supramolekularer Funktionseinheiten ist Gegenstand intensiver Forschung in der Chemie und in den Materialwissenschaften.^[1] Supramolekulare Funktionseinheiten eröffnen Wege zu

[*] Dr. D. G. Kurth, Dipl.-Chem. M. Schütte, Dr. M. R. Linford, Dr. H. Cölfen, Prof. Dr. H. Möhwald
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Rudower Chaussee 5, D-12489 Berlin-Adlershof
Fax: (+49)30-6392-3102
E-mail: kurth@mpikg.fta-berlin.de

[**] Wir danken Herrn P. Druska vom Institut für Angewandte Chemie in Berlin für die Aufnahme der XPS-Spektren. M.L.L. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Schlossmann-Stipendium.