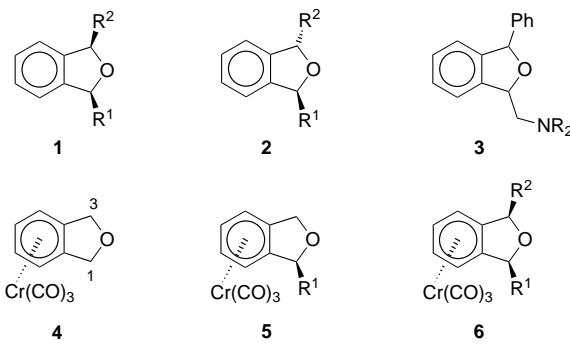


- Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9831–9842; c) J. R. Galán-Máscarós, C. Giménez-Saiz, S. Triki, C. J. Gómez-García, E. Coronado, L. Ouahab, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1601–1603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1460–1462.
- [3] a) Y. Zhang, J. R. D. DeBord, C. J. O'Connor, R. C. Haushalter, A. Clearfield, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1067–1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 989–991; b) J. T. Rijssenbeck, D. J. Rose, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1049–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1008–1010; c) D. Hagman, C. Sangregorio, C. J. O'Connor, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3707–3709.
- [4] a) R. Neumann, M. Dahan, *Nature* **1997**, *388*, 353; b) A. M. Khenkin, R. Neumann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4254–4256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4088–4090; c) H. Weiner, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9831–9842; d) C. L. Hill, X. Zhang, *Nature* **1995**, *373*, 324–326.
- [5] a) M. Bösing, A. Nöh, I. Loose, B. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7252–7259; b) M. Bösing, I. Loose, H. Pohlmann, B. Krebs, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1232–1237.
- [6] P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 77–112, zit. Lit.
- [7] a) Q. Chen, D. P. Goshorn, C. P. Scholes, X. Tan, J. Zubietta, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4667–4681; b) A. Müller, J. Meyer, H. Böggel, A. Stammler, A. Botar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1818–1831.
- [8] H. K. Chae, W. G. Klemperer, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1423–1424.
- [9] a) A. Messerschmidt, L. Prade, R. Wever, *Biol. Chem.* **1997**, *378*, 309–315; b) M. Weyand, H.-J. Hecht, M. Kieß, M.-F. Liaud, H. Vilter, D. Schomburg, *J. Mol. Biol.* **1999**, *293*, 595–611.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**: Daten zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden auf einem Bruker-Nonius-Smart-Diffraktometer mit CCD-Detektor ($\lambda(\text{Cu}_K\alpha)=1.54184 \text{ \AA}$) bei 200(2) K erhalten, Kristallabmessungen $0.16 \times 0.12 \times 0.06 \text{ mm}^3$. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten statistischen Methoden zur Phasenbestimmung mit dem Programm SHELXS, die Strukturverfeinerung wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programm SHELXL-97 durchgeführt: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a=15.132(3)$, $b=15.934(3)$, $c=13.290(3) \text{ \AA}$, $\beta=98.78(3)^\circ$, $V=3166.8(11) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=1.708 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}}=51.9^\circ$, gemessene Reflexe 18280, symmetrieeunabhängige Reflexe 5858, $R_{\text{int}}=0.0786$, $\mu=1.218 \text{ mm}^{-1}$, $R_1=0.0597$ und $wR_2=0.1539$ für $I>2\sigma(I)$, $R_1=0.0878$ und $wR_2=0.1627$ für alle Reflexe, 425 Parameter, $\text{GooF}=0.967$ über $|F|^2$, max./min. Restelektronendichte $1.131/-0.555 \text{ e \AA}^{-3}$. CCDC-176210 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192–197. Die Oxidationsstufe des Atoms i wird bestimmt durch $\sum_j v_{ij} = V$ mit $v_{ij} = \exp[-(R_{ij} - d_{ij})/b]$. Die Variable b stellt hier eine „allgemeine“ Konstante dar, entsprechend 0.37 \AA . v_{ij} ist die Bindungsordnung zwischen zwei Atomen i und j , R_{ij} sind die empirischen Parameter, und d_{ij} ist die beobachtete Bindungslänge.

Benzylische *endo*-Alkylierung temporär silylierter Phthalan-Cr(CO)₃-Komplexe: Ein Zugang zu *trans*-1,3-disubstituierten Dihydroisobenzofuranen**

Saskia Zemolka, Johann Lex und Hans-Günther Schmalz*

Obwohl substituierte 1,3-Dihydroisobenzofurane (Phthalane) ein vielversprechendes pharmakologisches Potential haben,^[1] schenkten ihnen Synthesechemiker in der Vergangenheit nur wenig Aufmerksamkeit.^[2] So gibt es praktisch keine allgemeinen Methoden für die stereoselektive Synthese von *cis*- oder *trans*-1,3-disubstituierten Derivaten des Typs **1** oder **2**.^[3] In Anbetracht des Nutzens solcher Substanzen als Vorstufen für die Synthese bioaktiver Oxonane^[4] und der biologischen Aktivität von Verbindungen des Typs **3**^[5] ist die Suche nach effizienten stereoselektiven Zugängen zu 1,3-disubstituierten Phthalanen eine lohnende Herausforderung.



Im Jahr 1989 berichteten Davies und Mitarbeiter über die Synthese einiger *cis*-konfigurerter Verbindungen vom Typ **1** ($R^1, R^2 = \text{Me}, \text{D}$) ausgehend vom Phthalan-Cr(CO)₃-Komplex **4**.^[6] In zwei sukzessiven benzylischen Deprotonierungs- und Alkylierungsschritten entstehen aus **4** (über *rac*-**5**) bis-*exo*-alkylierte Komplexe vom Typ **6**, aus denen die Liganden **1** leicht durch oxidative Dekomplexierung erhalten werden können.^[6] Dabei wird sowohl die Fähigkeit des Cr(CO)₃-Fragments zur Stabilisierung von negativer Ladung in Benzylposition^[7] als auch der starke sterische Effekt des Metallfragments (Abschirmung der *endo*-Seite) genutzt.^[7b, 8] Die

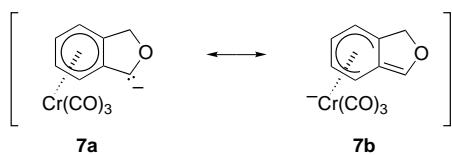
[*] Prof. Dr. H.-G. Schmalz, Dipl.-Chem. S. Zemolka, Dr. J. Lex^[+]
Institut für Organische Chemie
Universität zu Köln
Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-3064
E-mail: schmalz@uni-koeln.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Aventis Pharma Deutschland GmbH und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Autoren danken Dr. H. Schmickler und Dr. M. Schäfer für die Aufnahme von NMR- und MS-Spektren sowie der Aventis Pharma Deutschland GmbH und der Chemetall AG für Chemikalienspenden.

[+] Röntgenstrukturanalyse

[WWW] Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Stabilisierung des durch benzylische Deprotonierung von **4** erhaltenen anionischen Intermediats **7a** lässt sich durch die Resonanzstruktur **7b** erklären, bei der die Ladung zum Cr(CO)₃-Fragment hin delokalisiert ist (Schema 1).^[9]



Schema 1. Resonanzstrukturen des aus **4** gebildeten Anions.

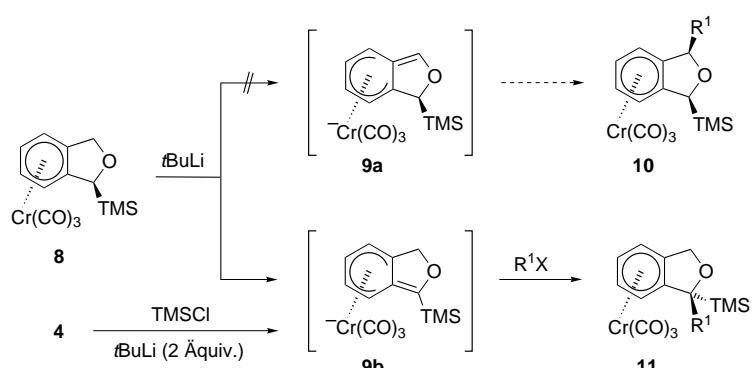
Im Rahmen unserer Arbeiten zur Nutzung chiraler Arenetricarbonylchrom-Komplexe für die stereoselektive Synthese von bioaktiven Verbindungen^[10] beabsichtigten wir, den silylierten Komplex **8** als Baustein für die Synthese von 1,3-disubstituierten Phthalanen einzusetzen. **8** wurde gewählt, weil es auch in optisch aktiver Form einfach aus **4** zugänglich ist.^[11] Wir berichten hier über die Entdeckung einiger unerwarteter und bemerkenswert selektiver Umsetzungen und über die Entwicklung einer effizienten und vollständig stereoselektiven Synthese von 1-*endo*-alkylierten Komplexen sowie *trans*-1,3-disubstituierten Phthalanen.

Die Deprotonierung von *rac*-**8** mit *t*BuLi bei tiefen Temperaturen (−100 bis −78 °C) und die Umsetzung des resultierenden Anions mit verschiedenen Elektrophilen lieferte überraschenderweise ausschließlich 1,1-disubstituierte Produkte vom Typ *rac*-**11** mit vollständiger Regio- und Diastereoselektivität (Tabelle 1). Offensichtlich führt die Deprotonierung von *rac*-**8** nicht wie ursprünglich angenommen zum Intermediat *rac*-**9a** (Schema 2), sondern zum isomeren Anion *rac*-**9b**, welches anschließend durch das Elektrophil (R^1X) von der sterisch ungehinderten *exo*-Seite alkyliert wird. Folglich befindet sich die sterisch anspruchsvolle TMS-Gruppe nun auf der *endo*-Seite bezogen auf das Cr(CO)₃-Fragment, wie die Strukturen von **11a** und *rac*-**11d** im Kristall belegen (Abbildung 1).^[12]

Tabelle 1. Herstellung von 1,1-disubstituierten Komplexen vom Typ *rac*-**11** nach Schema 2.

Edukt	Elektrophil (R^1X)	Methode ^[a]	Produkt	R^1	Ausb. [%] ^[b]
<i>rac</i> - 8	MeI	A	<i>rac</i> - 11a	Me	76
<i>rac</i> - 8	Allylbromid	A	<i>rac</i> - 11b	Allyl	80
<i>rac</i> - 8	<i>n</i> BuLi	A	<i>rac</i> - 11c	<i>n</i> Bu	83
<i>rac</i> - 8	TMSCl	A	<i>rac</i> - 11d	TMS	72
<i>rac</i> - 8	TBSOC ₅ H ₁₀ I	A	<i>rac</i> - 11e	TBSOC ₅ H ₁₀	54
<i>rac</i> - 8	BnOCOCl	A	<i>rac</i> - 11f	CO ₂ Bn	57
4	MeI	B	<i>rac</i> - 11a	Me	96
4	Allylbromid	B	<i>rac</i> - 11b	Allyl	99
4	<i>n</i> BuLi	B	<i>rac</i> - 11c	<i>n</i> Bu	78
4	H ₂ O	B	<i>rac</i> - 11g	H	96
4	MeOD	B	<i>rac</i> - 11h	D	83

[a] Methode A: *rac*-**8**, THF, 1.1 Äquiv. *t*BuLi, −100 → −78 °C, 1 h, 2.5–5 Äquiv. R^1X , −78 → −45 °C, 1–5 h (DC-Kontrolle), Zugabe von H₂O und Extraktion; Methode B: **4**, THF, 1.01 Äquiv. TMSCl, −100 °C, 2.2 Äquiv. *t*BuLi, 2 h, −100 → −78 °C, 3 Äquiv. R^1X , −78 → −50 °C, 1–3.5 h (DC-Kontrolle). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt nach chromatographischer Reinigung.



Schema 2. Unerwartete Bildung von 1,1-disubstituierten Komplexen vom Typ **11** nach Deprotonierung und Alkylierung von **8**. Details siehe Tabelle 1.

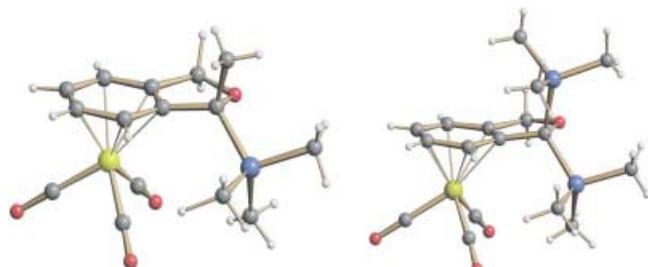
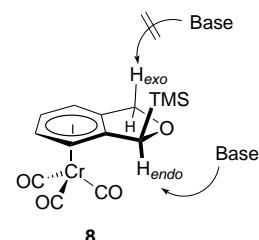


Abbildung 1. Struktur von **11a** (links) und *rac*-**11d** (rechts) im Kristall.^[12]

Ausgehend von **4** gelingt die Herstellung der 1,1-disubstituierten Komplexe vom Typ *rac*-**11** auch in einem leistungsfähigen Eintopfverfahren (Schema 2): Wird eine Lösung von **4** und 1 Äquiv. TMSCl in THF mit 2 Äquiv. *t*BuLi bei tiefen Temperaturen (−100 bis −78 °C) unter „In-situ-Quench“ (ISQ)-Bedingungen umgesetzt,^[11, 13] entsteht das in Lösung tiefrote benzylische Anion *rac*-**9b**, das wie zuvor mit verschiedenen Elektrophilen abgefangen werden kann. Die Produkte werden hierbei meist in höheren Ausbeuten erhalten als bei der zweistufigen Synthese (Tabelle 1).

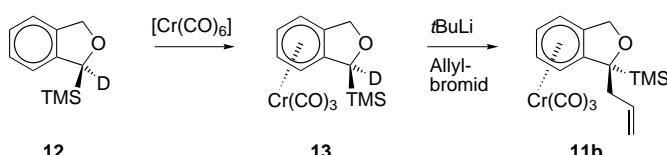
Der einfache Zugang zu Verbindungen vom Typ **11** eröffnet interessante Perspektiven für weitere Umsetzungen. Allerdings waren wir überrascht, dass die Deprotonierung von **8** mit *t*BuLi selbst bei −100 °C (d.h. unter kinetischer Kontrolle) selektiv das Intermediat **9b** lieferte. Unter der Annahme, dass die benzylische Deprotonierung von **8** von der *exo*-Seite erfolgt,^[14] hatten wir die Bildung der isomeren Spezies **9a** erwartet. Natürlich ist **9b** wegen des α -Silyl-Effekts thermodynamisch stabiler als **9a**.^[15] Die Frage war, ob eine *endo*-Deprotonierung am sterisch gehinderten silylierten C-Atom von **8** (H_{endo} an C-1) erfolgt oder **9b** möglicherweise durch Umlagerung aus **9a** hervorgeht. Letzteres könnte durch eine „normale“ *exo*-Deprotonierung an der sterisch ungehinderten gegenüberliegenden benzylischen Position (H_{exo} an C-3) entstehen (Schema 3, Schema 2).

Um diese Frage beantworten zu können, setzten wir deuteriertes *rac*-**13** (*rac*-[D₁]**8**) in einer Deprotonierungs- und Alkylierungsse-



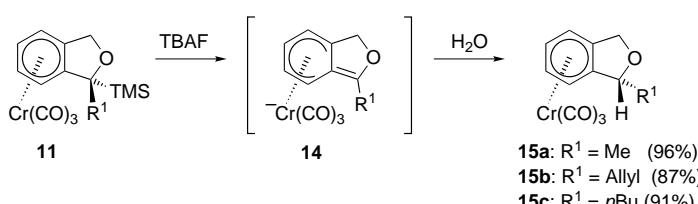
Schema 3. 3-*exo*- gegen 1-*endo*-Deprotonierung von **8**.

quenz ein. *rac*-**13** wurde durch diastereoselektive Komplexierung ($[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $n\text{Bu}_2\text{O}/\text{THF}$, Rückfluss) aus *rac*-**12** erhalten,^[16] welches zuvor aus *rac*-**11h** durch oxidative Dekomplexierung hergestellt worden war. Nach der Deprotonierung von *rac*-**13** mit *t*BuLi bei -78°C und der Umsetzung des resultierenden Anions mit Allylbromid wurde das vollständig dedeuterierte Produkt *rac*-**11b** mit 69% Ausbeute isoliert (Schema 4).^[17] Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass im Gegensatz zu einem etablierten Paradigma der Chrom-Aren-Chemie die Deprotonierung von *rac*-**8** tatsächlich von der *endo*-Seite aus erfolgt (an der silylierten Position). Wahrscheinlich überkompensiert in diesem speziellen Fall die durch den TMS-Substituenten erhöhte Acidität an C-1 die Abschirmung der *endo*-Seite durch das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment (Schema 3).^[18]



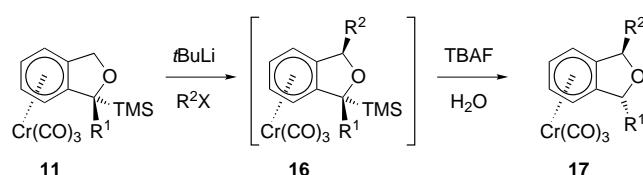
Schema 4. Beleg für die 1-*endo*-Deprotonierung von **8** durch Verwendung des deuterierten Derivats **13**. Das Experiment wurde mit der racemischen Verbindung durchgeführt. Bedingungen: Schritt 1: 1.08 Äquiv. $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $n\text{Bu}_2\text{O}/\text{THF}$ 10:1, 155°C , 27 h; Schritt 2: 1.1 Äquiv. *t*BuLi, THF, -78°C , 2 h, 2 Äquiv. Allylbromid, 2 h.

Die Desilylierung von *rac*-**11** mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in Gegenwart von Wasser liefert die mono-substituierten Komplexe *rac*-**15** als reine *endo*-Diastereomere in ausgezeichneten Ausbeuten, wobei die intermediären Anionen *rac*-**14** von der *exo*-Seite diastereoselektiv protoniert werden (Schema 5).^[19]



Schema 5. Die Desilylierung von **11** liefert *endo*-alkylierte Produkte vom Typ **15** über eine *exo*-Protonierung des Intermediates **14**. Bedingungen: THF, H_2O , 0°C , 3 Äquiv. TBAF, 10 min, RT, 12 h. TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid.

Der einzigartige Zugang zu den *endo*-alkylierten Produkten inspirierte uns, nach Möglichkeiten zur Synthese von *trans*-1,3-disubstituierten Phthalanen aus *rac*-**11** zu suchen. Tatsächlich führte die Umsetzung dieser Komplexe unter den bewährten Deprotonierungs- und Alkylierungsbedingungen mit anschließender Desilylierung der Zwischenverbindungen *rac*-**16** zu den diastereomererenreinen *trans*-1,3-disubstituierten Komplexen *rac*-**17** (Schema 6, Tabelle 2). Die erwartete *trans*-Konfiguration der Produkte wurde eindeutig durch die Struktur von *rac*-**17b** und *rac*-**17f** im Kristall (Abbildung 2)^[12] sowie durch NMR-spektroskopische Korrelationen belegt.



Schema 6. Eintopsynthese von *trans*-1,3-disubstituierten Phthalan-Komplexen vom Typ **17**. Details siehe Tabelle 2.

Tabelle 2. Herstellung von *trans*-1,3-disubstituierten Komplexen vom Typ *rac*-**17** nach Schema 6.^[a]

Edukt	Elektrophil (R^2X)	Produkt	R^1	R^2	Ausb. [%] ^[b]
<i>rac</i> - 11a	Allylbromid	<i>rac</i> - 17a	Me	Allyl	91
<i>rac</i> - 11a	<i>n</i> BuI	<i>rac</i> - 17b	Me	<i>n</i> Bu	76
<i>rac</i> - 11a	BnBr	<i>rac</i> - 17c	Me	Bn	72
<i>rac</i> - 11a	MeSSMe	<i>rac</i> - 17d	Me	SMe	67
<i>rac</i> - 11a	Et ₂ NCOCl	<i>rac</i> - 17e	Me	CONEt ₂	56
<i>rac</i> - 11a	EtOCOCl	<i>rac</i> - 17f	Me	CO ₂ Et	56 ^[c]
<i>rac</i> - 11b	<i>n</i> BuI	<i>rac</i> - 17g	Allyl	<i>n</i> Bu	50
<i>rac</i> - 11b	MeI	<i>rac</i> - 17h	Allyl	Me	77
<i>rac</i> - 11c	BnBr	<i>rac</i> - 17i	<i>n</i> Bu	Bn	77

[a] THF, 1.1 Äquiv. *t*BuLi, -78°C , 2 h, 2–4 Äquiv. R^2X , $-78 \rightarrow -10^\circ\text{C}$, 1–5 h (DC-Kontrolle), H_2O , RT, 0°C , 1.5–7.5 Äquiv. TBAF, RT, 12 h, Extraktion. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt nach chromatographischer Reinigung. [c] Inverse Zugabe: das Anion wurde bei -78°C zu R^2X in THF gegeben, 2 h, -78°C .

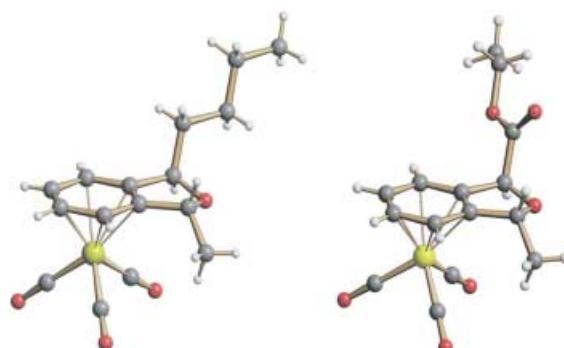
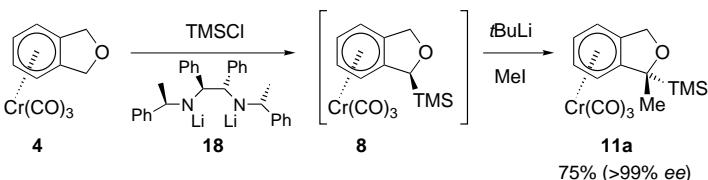


Abbildung 2. Struktur von *rac*-**17b** (links) und *rac*-**17f** (rechts) im Kristall.^[12]

Um den Nutzen der entwickelten Methode auch für die Synthese nichtracemischer Verbindungen zu demonstrieren, wurde der chirogene Schritt, d.h. die Deprotonierung des prochiralen Komplexes **4**, mithilfe der chiralen Amid-Base **18**^[20] enantioselektiv durchgeführt.^[11] Hierzu wurde **4** mit einem Äquiv. **18** in Gegenwart von TMSCl (ISQ-Bedingungen) bei -100°C umgesetzt, das in situ gebildete **8** mit *t*BuLi deprotoniert und mit MeI als Elektrophil abgefangen. **11a**^[12] wurde mit >99% ee (HPLC) und 75% Ausbeute erhalten (Schema 7, Abbildung 1).^[21] Durch Kombination der in Sche-



Schema 7. Enantioselektive Synthese von **11a** im Eintopfverfahren. Bedingungen: 1.01 Äquiv. TMSCl, 1.08 Äquiv. **18**, THF, -100°C , langsame Zugabe von **4** in THF, $-95 \rightarrow -85^\circ\text{C}$, 45 min, 2.3 Äquiv. *t*BuLi, -78°C , 1 h, 5 Äquiv. MeI, 1 h. 75% (>99% ee)

ma 7 (**4→11**) und Schema 6 (**11→17**) dargestellten Umsetzungen gelingt nun die diastereo- und enantioselektive Synthese von *trans* 1,3-disubstituierten Phthalan-Komplexen in zwei Eintopfreaktionen auf effiziente Weise.

Ausgehend von dem chiralen, silylierten Komplex **8** als Synthesebaustein wurde ein allgemeiner, höchst praktikabler und vollständig stereoselektiver Zugang zu *trans*-1,3-dialkylierten Dihydroisobenzofuranen entwickelt. Die Methode basiert auf der bemerkenswerten und unerwarteten Tatsache, dass die Deprotonierung von **8** an der substituierten benzylischen Position erfolgt (von der *endo*-Seite!). Das Ziel gegenwärtiger Untersuchungen ist die Anwendung der Methode auf die Synthese von komplexeren Verbindungen im Umfeld bioaktiver Naturstoffe.

Eingegangen am 7. Februar 2002 [Z18667]

- [1] a) Ein bekanntes bioaktives Phthalan ist das Antidepressivum Citalopram: B. G. Pollock, *Expert Opin. Pharmacother.* **2001**, 2, 681; b) R. G. Lovey, A. J. Elliott, J. J. Kaminski, D. Loebenberg, R. M. Parmegiani, D. F. Rane, V. M. Girijavallabhan, R. E. Pike, H. Guzik, B. Antonacci, T. Y. Tomaine, *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 4221.
- [2] a) W. Friedrichsen in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 37 (Hrsg.: A. R. Katritzky), Academic Press, London, **1999**, S. 1; b) B. A. Keay, P. W. Dibble in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 2 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, London, **1996**, S. 395.
- [3] a) D. F. Ewing, C. Len, G. Mackenzie, G. Ronco, P. Villa, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 4995; b) D. F. Ewing, N.-E. Fahmi, C. Len, G. Mackenzie, A. Pranzo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **2000**, 3561; c) B. Chao, D. C. Dittmer, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6001.
- [4] a) M. C. Elliott, C. J. Moody, T. J. Mowlem, *Synlett* **1993**, 909; b) D. S. Brown, M. C. Elliott, C. J. Moody, T. J. Mowlem, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 1137.
- [5] Sekret- und histaminhemmende Eigenschaften: a) S. Ram, A. K. Saxena, P. C. Jain, G. K. Patnaik, *Indian J. Chem. Sect. B* **1984**, 23, 1261; b) M. W. Klohs, F. J. Petracek (Dart Industries Inc.), US Patent 3471519, **1969** [*Chem. Abstr.* **1969**, 71, 124212].
- [6] S. J. Coote, S. G. Davies, D. Middlemiss, A. Naylor, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 81.
- [7] Übersichtsartikel: a) S. G. Davies, S. J. Coote, C. L. Goodfellow in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: L. S. Liebeskind), JAI, London, **1989**, S. 1; b) S. G. Davies, T. D. McCarthy in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1995**, S. 979.
- [8] a) H.-G. Schmalz, S. Siegel in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 550; b) M. Uemura in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: L. S. Liebeskind), JAI, London, **1989**, S. 195.
- [9] a) A. Pfletschinger, T. K. Dargel, H.-G. Schmalz, W. Koch, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 537; b) C. A. Merlic, J. C. Walsh, D. J. Tantillo, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3596.
- [10] Ausgewählte Arbeiten: a) F. Dehmel, H.-G. Schmalz, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3579; b) D. Hörstermann, H.-G. Schmalz, G. Kociok-Köhne, *Tetrahedron* **1999**, 55, 6905; c) T. Geller, H.-G. Schmalz, J. W. Bats, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1537; d) K. Schellhaas, H.-G. Schmalz, J. W. Bats, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 57; e) H.-G. Schmalz, A. Majdalani, *Synlett* **1997**, 1303.
- [11] a) R. A. Ewin, N. S. Simpkins, *Synlett* **1996**, 317; b) R. A. Ewin, A. M. MacLeod, D. A. Price, N. S. Simpkins, A. P. Watt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1997**, 401; c) S. E. Gibson (née Thomas), E. G. Reddington, *Chem. Commun.* **2000**, 989.
- [12] Details zu den Strukturen von **rac-11d**, **11a**, **rac-17b** und **rac-17f** im Kristall sind in den Hintergrundinformationen gegeben. CCDC-179013 (**rac-11d**), CCDC-179014 (**11a**), CCDC-179015 (**rac-17b**), CCDC-179016 (**rac-17f**) enthalten die ausführlichen kristallographi-

schen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [13] D. A. Price, N. S. Simpkins, A. M. MacLeod, A. P. Watt, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1961.
- [14] a) T. Volk, D. Bernicke, J. W. Bats, H.-G. Schmalz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1883; b) J. Blagg, S. J. Coote, S. G. Davies, B. E. Mobbs, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1986**, 2257.
- [15] D. J. Peterson, *Organomet. Chem. Rev. Sect. A* **1972**, 7, 295.
- [16] Es entstand ein Diastereomerengemisch von **rac-13** und **rac-11h** im Verhältnis 7.5:1, welches sich leicht chromatographisch trennen ließ.
- [17] In diesem Fall wurde ein Nebenprodukt (19% Ausbeute) vom Typ **10** erhalten, was auf einen starken kinetischen Isotopeneffekt (Abstraktion von D_{endo} an C-1 gegen H_{exo} an C-3) hinweist.
- [18] Eine Beteiligung des Ring-Sauerstoffatoms (als Koordinationsstelle) im *endo*-Deprotonierungsschritt ist wahrscheinlich, denn andere benzylisch silylierte Arentricarbonylchrom-Komplexe zeigen kein derartiges Verhalten. Siehe z. B.: J. Blagg, S. J. Coote, S. G. Davies, D. Middlemiss, A. Naylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 689.
- [19] Für *exo*-Protonierungen von Cr(CO)₅-komplexierten benzylischen Anionen gibt es bereits Beispiele (Lit. [10a] und [10e]), siehe auch: H.-G. Schmalz, S. Siegel, D. Bernicke, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6683.
- [20] Zur Herstellung von **18** aus R-(+)-1-Phenylethylamin siehe: N. S. Simpkins, K. Cambridge, M. J. Begley, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3391.
- [21] Die absolute Konfiguration von **11a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt^[12] und entspricht den Erwartungen.^[11b]

Chemische Abstimmung von Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus durch Verknüpfung von Theorie und Synthese in Eisen/Mangan-Rhodiumboriden**

Richard Dronskowski,* Karol Korczak, Heiko Lueken und Walter Jung

Professor Welf Bronger zum 70. Geburtstag gewidmet

Kooperative magnetische Phänomene wie Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus haben nicht nur bezüglich Synthese und Theorie ein enorm weites Betätigungsgebiet für Generationen von Festkörperphysikern und -chemikern erschlossen,^[1, 2] sie machen auch die stoffliche Grundlage der wichtigsten Schlüsseltechnik unserer heutigen Informationsgesellschaft in Form von Datenspeicherung und Datenwiedererlangung aus.^[3, 4] Glücklicherweise hat sich innerhalb der

[*] Prof. Dr. R. Dronskowski, K. Korczak, Prof. Dr. H. Lueken
Institut für Anorganische Chemie
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, 52056 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-80-92288
E-mail: drons@HAL9000.ac.rwth-aachen.de
Prof. Dr. W. Jung
Institut für Anorganische Chemie
Universität zu Köln
Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)

[**] Wir danken herzlich Dipl.-Chem. Uwe Couhorn, Dipl.-Chem. Yasemin Kurtulus und Dr. Bernhard Eck für ihre Hilfe sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Unterstützung.