

führt auch der Elektronentransfer zu einem Anstieg der Spannung innerhalb der *trans*-Käfige, während gleichzeitig eine Schwächung der zentralen Doppelbindung eintritt. Diese Kombination der Effekte scheint selbst bei der weniger gespannten Verbindung *trans*-3 eine recht wirksame Triebkraft für die *trans-cis*-Isomerisierung zu sein. Tatsächlich ist der aliphatische Teil der im Kristallgitter von *trans*-3 gut fixierten -S(CH₂)₁₂S-Brücke (Abb. 1 c) in der Struktur von (*cis*-3)₂⁺[Re₆S₅Cl₉]⁻^[12] hochgradig ungeordnet. Dies deutet darauf hin, daß der Käfig in der *cis*-Konfiguration ungespannt und weitgehend flexibel ist (Abb. 1 d).

Zukünftige Schwerpunkte werden bei diesem einzigartigen System auf dem Design und den Eigenschaften von Molekülverbindungen im Festkörper liegen, die aus entsprechenden redoxaktiven, nichtplanaren Molekülen aufgebaut sind, deren Gestalt sich durch Elektronenübertragung ändert.

Eingegangen am 19. Februar 1994 [Z 6700]

- [1] W. Huber, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 300–306.
- [2] M. Jørgensen, K. Lerstrup, P. Frederiksen, T. Bjørnholm, P. Sommer-Larsen, K. Schaumburg, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2785, zit. Lit.
- [3] Bislang wurden nur wenige π -Donor-Käfigverbindungen beschrieben, die reversible Redoxprozesse eingehen können: a) A. Renault, D. Talham, J. Canceill, P. Batail, A. Collet, J. Lajzerowicz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1249; b) M. Adam, V. Enkelmann, H.-J. Räder, J. Röhrich, K. Müllen, *ibid.* **1992**, *104*, 331 bzw. **1992**, *31*, 309.
- [4] F. Bertho-Thoraval, A. Robert, A. Souizi, K. Boubekeur, P. Batail, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 843.
- [5] K. Boubekeur, P. Batail, F. Bertho-Thoraval, A. Robert, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 1109.
- [6] Dies wurde kürzlich auch an anderen Donorverbindungen mit sterisch stark gespannten redoxaktiven Zentren beobachtet: a) T. Jørgensen, J. Becher, T. K. Hansen, K. Christiansen, P. Roepstorff, S. Larsen, A. Nygaard, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 486; b) R. Gasiorowski, T. Jørgensen, J. Möller, T. K. Hansen, M. Pietraszkiewicz, J. Becher, *ibid.* **1992**, *4*, 568.
- [7] *trans*-2: Schmp. 158–159°. Korrekte Elementaranalyse (C, H, S). ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.07 (dt, 2H, S-CH₂), 2.52 (dt, 2H, S-CH₂), 2.17 (s, 6H, Me), 1.66 (m, 4H), 1.33 (m, 8H), 1.02 (m, 4H); MS: *m/z*: 434.037 (ber. 434.0358).
- [8] *trans*-3: Schmp. 115–116°C. Korrekte Elementaranalyse (C, H, S). ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 2.62 (m, 4H), 2.05 (s, 6H, Me), 1.20 (m, 20H); MS: *m/z*: 462.067 (ber. 462.067).
- [9] Kristallstruktur von *trans*-2: C₁₈H₂₆S₈, *M* = 434.79, gelbe Kristallplättchen, monoklin, Raumgruppe *P2/n*, a = 11.874(2), b = 7.745(2), c = 12.996(2) Å, β = 116.99(2)°, V = 1065.0 Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.36 g cm⁻³; Mo_{Kα}-Strahlung; Absorptionskorrektur mit Ψ -Scan; 1902 unabhängige Reflexe wurden mit ω - θ -Scans bis θ = 25° bei 293 K auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst. Die Verfeinerung (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate) von 109 Parametern aus 1519 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ konvergierte bei R = 0.035 und R_w = 0.056.
- [10] Nach fünf Tagen anodischer Oxidation bei konstantem, geringem Strom von 1.5 μA wurden an einer Platindraht-Elektrode glänzende, schwarze, Parallelipiped-förmige Einkristalle von (*cis*-2)₂⁺[Re₆S₅Cl₉]²⁻ · 2CH₃CN aus einer Lösung von *trans*-2 (0.025 mmol) und (Bu₄N)₂[Re₆S₅Cl₉] (0.022 mmol) in Acetonitril/Dichlormethan (7:1) erhalten. Die Rheniumverbindung wurde nach einem bekannten Verfahren hergestellt [14]. – Kristallstruktur von (*cis*-2)₂⁺[Re₆S₅Cl₉]²⁻ · 2CH₃CN: C₄₀H₅₈Cl₈N₂Re₆S₂₀, *M* = 2072.44, triklin, Raumgruppe *P\bar{1}*, a = 10.010(6), b = 13.795(7), c = 10.692(1) Å, α = 95.99(2), β = 102.58(2), γ = 76.61(5)°, V = 1672.7 Å³, Z = 1, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.06 g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung; Absorptionskorrektur mit Ψ -Scan. 7598 unabhängige Reflexe wurden mit ω - θ -Scans bis θ = 28° bei 293 K auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Die Struktur wurde nach der Patterson-Methode gelöst. Die Verfeinerung (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate) von 334 Parametern aus 4244 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ konvergierte bei R = 0.034 und R_w = 0.043 [12]. Die Radikalzentren der *cis*-Käfigverbindungen bilden diskrete, stark gebundene, vollständig oxidierte diamagnetische Dimere im Kristall. Dies stimmt mit dem Fehlen eines ESR-Signals überein.
- [11] Kristallstruktur von *trans*-3: C₂₀H₃₀S₆, *M* = 462.85, gelbe Kristallplättchen, triklin, Raumgruppe *P\bar{1}*, a = 9.633(2), b = 10.308(2), c = 13.350(2) Å, α = 110.16(1), β = 98.04(1), γ = 105.74(2)°, V = 1157.1 Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.33 g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung; Absorptionskorrektur mit Ψ -Scan. 4503 unabhängige Reflexe wurden mit ω - θ -Scans bis θ = 26° bei 293 K auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate) von 235 Parametern aus 2956 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ konvergierte bei R = 0.029 und R_w = 0.034 [12].

[12] Nach fünf Tagen anodischer Oxidation bei konstantem, geringem Strom von 1.5 μA wurden an einer Platindraht-Elektrode spröde, schwarze, Parallelipiped-förmige Einkristalle von (*cis*-3)₂⁺[Re₆S₅Cl₉]²⁻ aus einer Lösung von *trans*-3 (0.021 mmol) und (Bu₄N)₂[Re₆S₅Cl₉] (0.026 mmol) in Acetonitril/Dichlormethan (7:1) erhalten. Die Rheniumverbindung wurde nach einem bekannten Verfahren hergestellt [14]. – Kristallstruktur von (*cis*-3)₂⁺[Re₆S₅Cl₉]²⁻: C₄₀H₆₀Cl₉Re₆S₁₇, *M* = 2522.25, triklin, Raumgruppe *P\bar{1}*, a = 12.086(6), b = 13.939(8), c = 11.306(2) Å, α = 90.69(3), β = 103.67(3), γ = 75.53(5)°, V = 1790 Å³, Z = 1, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.34 g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung; Absorptionskorrektur mit Ψ -Scan. 8278 unabhängige Reflexe wurden mit ω - θ -Scans bis θ = 28° bei 293 K auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Die Struktur wurde nach der Patterson-Methode gelöst. Die thermische Bewegung aller Atome des *cis*-3-Kations war wesentlich stärker als in den übrigen drei Strukturen. Zudem ließen sich die C-Atome der -S(CH₂)₁₂S-Brücke, die konsistent auf einer einzigen Seite des Moleküls lokalisiert wurden, nicht unabhängig voneinander verfeinern, woraus dann unrealistische Geometrien resultieren. Daher wurden die letzten Verfeinerungsschritte unter Bindungsängsten- und Bindungswinkelbeschränkungen für diesen Molekülteil mit dem Programm XTAL3.2 [15] ausgeführt. Damit konvergierte die Verfeinerung (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate) von 253 Parametern aus 3950 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ bei R = 0.115 und R_w = 0.161. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58143 angefordert werden. An einem Einkristall von (*cis*-3)₂⁺[Re₆S₅Cl₉]²⁻ wurde ein einzelnes, quasi-isotropes ESR-Signal mit einer temperaturunabhängigen Linienbreite von 4.3 Gauss und *g*-Wert-Maxima von 2.0065 und 2.010 gemessen. Die Spinsuszeptibilität zeigt Curie-Verhalten, was übereinstimmt mit dem Vorliegen von gemischtvalenten, diskreten Dimeren.

- [13] C. P. Andrieux, J.-M. Savéant in *Electrochemical Reactions in Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions, Techniques of Chemistry, Vol. VI/4E, Part 2* (Hrsg.: C. F. Bernasconi), Wiley, New York, **1986**, S. 305–390.
- [14] J.-C. Gabriel, K. Boubekeur, P. Batail, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2894.
- [15] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL 3.2 Reference Manual*, Universities of Western Australia, Geneva und Maryland, **1992**.

Asymmetrische Michael-Additionen an chirale, α,β -ungesättigte Alkoxy carbencromkomplexe **

José Barluenga*, Javier M. Montserrat, Josefa Flórez, Santiago García-Granda und Eduardo Martín

Die Bandbreite der Michael-Addition – eine der nützlichsten Methoden zur C-C-Verknüpfung – wurde in den letzten Jahren um chirale, modifizierte Substrate und chirale Reaktionsmedien erweitert. Somit konnten auch asymmetrische 1,4-Additionen durchgeführt werden^[1]. α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe, die vielfältige Anwendungen in der organischen Synthese gefunden haben^[2], sind reaktive Michael-Acceptoren. Nach den Pionierarbeiten von Casey^[3] über die Addition von Kohlenstoffnucleophilen wurden auch 1,4-Additionen von verschiedenen Nucleophilen an heteroatomstabilisierte Alkenyl-^[4] und Alkinylcarbenkomplexe^[5] intensiv untersucht. Diese Reaktionen verlaufen oft mit hoher Regio- und Diastereoselektivität^[6]. Enantioselektive Michael-Additionen an α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe sind bisher jedoch unbekannt. Die asymmetrische Michael-Reaktion von chiralen, von Prolinol

[*] Prof. Dr. J. Barluenga, J. M. Montserrat, Dr. J. Flórez
Instituto Universitario de Química Organometálica Enrique Moles
Universidad de Oviedo
Julian clavería, 8, E-33071 Oviedo (Spanien)
Telefax: Int. + 348/510-3446

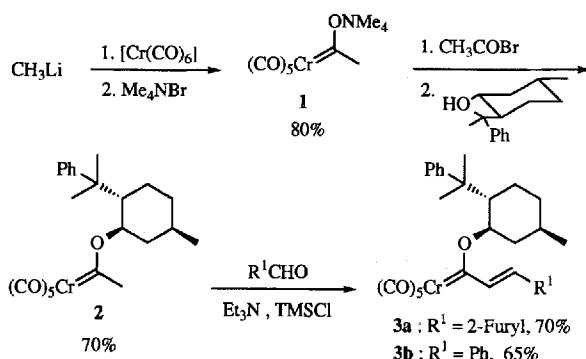
Dr. S. Garcia-Granda^[+], E. Martín^[+]
Departamento de Química Física y Analítica
Facultad de Química, Universidad de Oviedo

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) (Projekt Nr. PB89-0538) gefördert. J. M. M. dankt dem Ministerio de Educación y Ciencia de España für ein Stipendium.

abgeleiteten anionischen Aminocarbenkomplexen an cyclische Enone wurde kürzlich beschrieben^[7]. Im folgenden berichten wir über diastereoselektive 1,4-Additionen von β -Sauerstoff-funktionalisierten Organolithiumverbindungen, Alkyllithium-reagentien und Lithiumenolaten an chirale, α,β -ungesättigte Alkoxy-carben-chromkomplexe, die in enantiomerenreiner Form leicht zugänglich sind.

Uns gelang kürzlich die stereoselektive Eintopfsynthese ge-spannter tricyclischer Ether durch Reaktion von β -Sauerstoff-substituierten Organolithiumverbindungen mit Fischer-Vinylcarbenkomplexen^[8]. Mit dem Ziel, enantiomerenreine Verbindungen mit dieser ungewöhnlichen tricyclischen Struktur herzustellen, haben wir nun Vinylcarbenkomplexe **3** synthetisiert, die sich von (–)-8-Phenylmenthol^[9] ableiten (Schema 1). Die Syn-



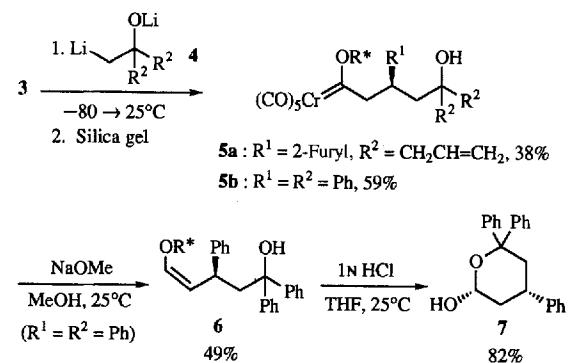
Schema 1. Synthese der chiralen Carbenkomplexe **3**. TMS = SiMe₃.

these dieser chiralen Carbenkomplexe gelang ausgehend von dem Tetramethylammoniumsalz **1**^[10] durch Alkylierung^[11] und nachfolgende Kondensation^[12]. Bei der Umsetzung des Vinylcarbenkomplexes **3a** ($R^1 = 2$ -Furyl) mit dem Organolithiumreagens **4**^[13] ($R_2 = \text{CH}_2=\text{CHCH}_2$) bildet sich glatt mit hoher Diastereoselektivität (95% *de*; Tabelle 1, Beispiel 1) das acyclische 1,4-Additionsprodukt **5a** (Schema 2). Die erwartete intramolekulare Verdrängung der Alkoxygruppe und die nachfolgende Cyclopropanierung zu den tricyclischen Verbindun-

Tabelle 1. Asymmetrische Michael-Additionen von Organolithiumverbindungen an die optisch aktiven Carbenkomplexe **3**.

Bei-spiel	R ¹	R ²	R ³	Prod. [a]	Ausb. [%]	ee [b]	de [c]	[α] _D [d]	Konfig. [e]
1	2-Furyl	Allyl	–	5a	38	–	95	–	S
2	Ph	Ph	–	7	82 [f]	87 [g]	–	–137	S
3	Ph	Pr	–	8a	65	–	95	–	S
4	Ph	Bu	–	10b	82 [h]	90 [i]	–	–2.3	S
5	Ph	tBu	–	10c	88 [n]	80 [i]	–	–9.7	R
6	Ph	Me	H	12a	55	–	93	–	S
7	Ph	Ph	H	12b	67	–	97	–	S
8	Ph	(CH ₂) ₄	–	12c	69	–	89	–	R

[a] In jedem Fall wurden die Michael-Addukte für die Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse eingesetzt. [b] Ausbeute bezogen auf die Komplexe **3** nach Reinigung durch Flash-Chromatographie. [c] Bestimmung durch spektroskopische (300 MHz-¹H-NMR) und chromatographische Methoden (HPLC, Nucleosil 120-10, Hexan:THF, 15:36:1). [d] Gemessen in CH₂Cl₂ bei 20–25 °C, c = 0.25–0.35 g 100 mL^{–1}. [e] Absolutkonfiguration der neu gebildeten Stereozentren. Bestimmt durch Röntgenstrukturanalyse für die Verbindungen **8a** und **12a** (Beispiele 3, 6). [f] Bezogen auf den Enoether **6**. [g] Bestimmt durch HPLC (Chiralcell OD-H, Hexan: 2-Propanol, 3:1) für Verbindung **7** durch Vergleich mit der entsprechenden racemischen Mischung. [h] Aus den entsprechenden Enoethern **9b**, **9c**. [i] Bestimmt durch HPLC (Chiralcell OD-H, Hexan:THF, 6:12:1) der 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Derivate der entsprechenden Aldehyde **10** durch Vergleich mit den racemischen Produkten.

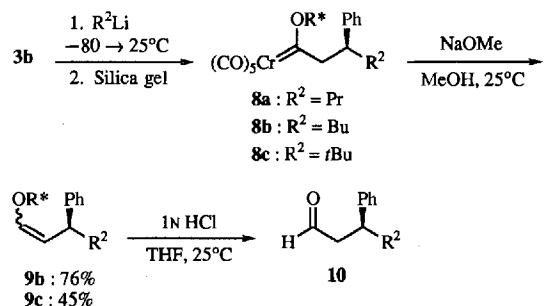


Schema 2. Asymmetrische Michael-Additionen von β -Sauerstoff-substituierten Organolithiumverbindungen. R* = (–)-8-Phenylmenthol.

gen^[8] wurden jedoch nicht beobachtet, vermutlich als Folge der Raumbeanspruchung der 8-Phenylmenthol-Gruppe.

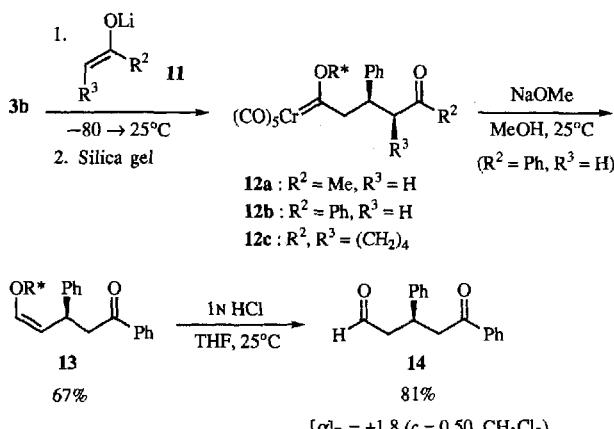
Obwohl dieser Weg keinen Zugang zu den tricyclischen Zielverbindungen ermöglicht^[14], haben wir wegen der hohen asymmetrischen Induktion dieser Reaktion Umsetzungen mit mehreren Organolithiumverbindungen untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind die ersten Beispiele für asymmetrische Michael-Additionen an Fischer-Vinylcarbenkomplexe.

Die in Schema 2 gezeigte Reaktion des Carbenkomplexes **3b** ($R^1 = \text{Ph}$) mit der β -Sauerstoff-funktionalisierten Organolithiumverbindung **4** ($R^2 = \text{Ph}$) lieferte nach chromatographischer Reinigung das Addukt **5b**. Abspaltung der Penta-carbonylchromeinheit unter basischen Bedingungen durch Umsetzung mit NaOMe^[15] in MeOH ergab den Z-konfigurierten Enoether **6** ($J = 6$ Hz, vinylische Protonen). Die chirale (–)-8-Phenylmenthol-Hilfsgruppe wurde durch saure Hydrolyse (1 N HCl) entfernt und durch Chromatographie (80% Ausbeute) zurückgewonnen. So erhält man das cyclische Halbketal **7** als ein einziges Isomer (Tabelle 1, Beispiel 2). Diese Beobachtung zeigt, daß sowohl die konjugierte Addition als auch die intramolekulare Cyclisierung stereoselektiv verläuft. Die relative Konfiguration der neugebildeten Stereozentren in Verbindung **7** wurde durch Analyse der Kopplungskonstanten für die Methinprotonen sowie durch ein NOESY-Experiment bestimmt. Die Reaktion des α,β -ungesättigten Carbenkomplexes **3b** mit Alkyllithiumreagentien verläuft unter ähnlichen Reaktionsbedingungen mit vollständiger Diastereoselektivität zu den Michael-Addukten **8**. Abspaltung der metallhaltigen Einheit und der chiralen Hilfsgruppe nach den zuvor beschriebenen Methoden ergab die optisch aktiven β -substituierten Aldehyde **10** mit hohen Enantiomerenüberschüssen (Schema 3, Tabelle 1, Beispiele 3–5). Die Vinylether **9** wurden als eine 6:1-Mischung von



Schema 3. Asymmetrische Michael-Additionen von Alkyllithiumverbindungen. Ausbeuten an **9b** und **9c** bezogen auf **3b**; beide (Z)- und (E)-Vinylether liegen in einer 6:1-Mischung vor.

Diastereoisomeren (*Z:E*-Verhältnis aus dem ^1H -NMR-Spektrum; $J_{cis} = 6.9 \text{ Hz}$, $J_{trans} = 12.1 \text{ Hz}$, vinylische Protonen) isoliert. Die Addition der Lithiumenolate **11**, die aus den entsprechenden Ketonen durch Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) bei -78°C in Tetrahydrofuran^[16] erhalten wurden, an den optisch aktiven Carbenkomplex **3b** zu den 1,4-Addukten **12** verläuft ebenfalls mit hohen Enantiomerenüberschüssen (Tabelle 1, Beispiele 6–8). Die Michael-Addition des Lithiumenolats von Cyclohexanon an Fischer-Vinylcarbenkomplexe verläuft stereospezifisch *syn*^[6]; aus diesem Grunde gehen wir bei Verbindung **12c** von der gleichen Stereochemie aus. Die metall- und hilfsgruppenfreien Verbindungen sind in hoher Enantiomerenreinheit bequem zugänglich. So zeigt Schema 4 beispielsweise die Aufarbeitung von **12b** zur 1,5-Dicarbovinylverbindung **14**^[17].



Schema 4. Asymmetrische Michael-Additionen von Lithiumenolaten aus Ketonen.

Die absolute Konfiguration des neugebildeten Stereozentrums in β -Stellung des Carbenkomplexes konnte für die Produkte **8a**^[18] (Abb. 1) und **12a** röntgenstrukturanalytisch be-

stimmt werden. Für die anderen Verbindungen schlagen wir eine analoge Stereochemie vor.

Die beobachtete asymmetrische Induktion der Reaktion lässt sich mit dem in Abbildung 2 gezeigten Modell erklären. Die stark ausgeprägte Seitendifferenzierung kann eine Folge sterischer Effekte und π, π -Wechselwirkungen zwischen Phenyleinheit und Doppelbindung^[20] („ π -stacking“) sein. Nach diesem Modell blockiert die Phenylgruppe eine Seite der Doppelbindung, weshalb das Nucleophil an die sterisch am wenigsten gehinderte Seite addiert wird^[21]. Dieses Modell ähnelt den von Oppolzer et al.^[22] für die Cupratadditionen an Enoaten und von Nakamura et al.^[6] für die diastereo-selektive *syn*-Michael-Addition von Enolaten an Vinylcarbenkomplexe vorgeschlagenen.

Die hier vorgestellte Michael-Addition von Organolithiumverbindungen an chirale Fischer-Vinylcarbenkomplexe eröffnet einen effizienten Zugang zu einer breiten Palette optisch aktiver Verbindungen, deren Synthese auf dem metallfreien Weg, der 1,4-Addition von Alkylolithiumverbindungen und Enolaten an α, β -ungesättigte Aldehyde, schwierig ist^[1a, d, 23].

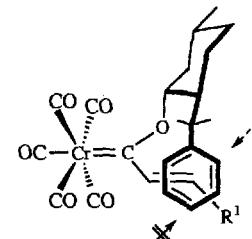


Abbildung 2. Modell zur Erklärung der asymmetrischen Induktion der hier diskutierten Michael-Additionen.

Experimentelles

10b: Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von **3b** (1.44 g, 2.68 mmol) in THF (30 mL) wurden unter Stickstoff langsam 1.15 mL (2.8 mmol) 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend innerhalb von 0.5 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit einer ca. 0.5 M Lösung von NaOMe in MeOH (20 mL) versetzt und die Mischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Methanols und Reinigung des Rückstands durch Chromatographie (Kieselgel, Hexan:Et₂O, 4:1) erhält man 0.83 g (76 % Ausbeute) **9b**. Eine Lösung von **9b** (0.75 g, 1.86 mmol) in THF (30 mL) wurde mit einer 1 M HCl-Lösung (3 mL) versetzt und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Reinigung des Rückstands durch Chromatographie (Kieselgel, Hexan:Et₂O, 10:1) liefert 0.29 g (82 % Ausbeute) **10b**.

Eingegangen am 31. Januar 1994 [Z 6658]

- [1] Aktuelle Übersichtsartikel: a) H. G. Schmalz in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, 1991, S. 199; b) P. Prlmutter, *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1992; aktuelle Beispiele: c) K. Rück, H. Kunz, *Synthesis* **1993**, 1018; d) M. Yamaguchi, T. Shiraishi, M. Hirama, *Angew. Chem. 1993*, 105, 1243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1176; e) E. J. Corey, I. N. Houpis, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2421; f) A. Tatsukawa, M. Dan, M. Ohbatake, K. Kawatake, T. Fukata, E. Wada, S. Kanemasa, S. Kakei, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4221; g) S. Hanessian, A. Gomtsyan, A. Payne, Y. Hervé, S. Beaudoin, *ibid.* **1993**, 58, 5032.
- [2] W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, 1991, S. 1065.
- [3] a) C. P. Casey, W. R. Brunsdorf, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 77, 345; b) *ibid.* **1975**, 102, 175; c) *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 391.
- [4] a) D. W. Macomber, M. H. Hung, A. G. Verma, R. D. Rogers, *Organometallics* **1988**, 7, 2072; b) D. W. Macomber, P. Madhukar, R. D. Rogers, *ibid.* **1991**, 10, 2121; c) S. Aoki, T. Fujimura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2985; Konjugierte Additionen von Alkyradikalen (formale Michael-Addition); d) C. A. Merlic, D. Xu, *ibid.* **1991**, 113, 9855; e) C. A. Merlic, D. Xu, M. C. Nguyen, V. Truong, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 227.
- [5] Kohlenstoffnukleophile: a) S. L. B. Wang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4550; b) H. Fischer, T. Meissner, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1799. Stickstoffnukleophile: c) F. Stein, M. Duetsch, R. Lackmann, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1658; d) M. Duetsch, F. Stein, R. Lackmann, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2051; e) R. Pipoh, R. van Eldik, *Organometallics* **1993**, 12, 2668. Sauerstoffnukleophile: f) F. Camps, A. Llebaria, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, J. Ros, R. Yáñez, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 401, C17; g) R. Aumann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2773.

Abbildung 1. Struktur von **8a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cr(1)-C(1) 2.056(7), O(1)-C(1) 1.288(6), C(1)-C(2) 1.528(8), C(2)-C(3) 1.528(8), C(3)-C(7) 1.476(9), C(3)-C(4) 1.563(11), C(15)-Cr(1)-C(1) 172.8(4), C(1)-O(1)-C(18) 125.2(5), O(1)-C(1)-C(2) 103.4(5).

- [6] E. Nakamura, K. Tanaka, T. Fujimura, S. Aoki, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9015.
[7] B. A. Anderson, W. D. Wulff, A. Rahm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4602.
[8] J. Barluenga, J. M. Montserrat, J. Flórez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1068.
[9] Zum ersten Mal von Corey als chirale Hilfsgruppe beschrieben: E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6908.
[10] E. O. Fischer, A. Maasböhl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445.
[11] a) E. O. Fischer, T. Selmayr, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2947; b) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2931; c) B. C. Söderberg, L. S. Hegedus, M. A. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4364.
[12] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537.
[13] J. Barluenga, J. Flórez, M. Yus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 3019.
[14] Andere Wege zu den tricyclischen Verbindungen werden von uns im Moment untersucht.
[15] Diese Reaktion wird öfter mit Pyridin durchgeführt: E. O. Fischer, D. Plabst, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3326. Wir benutzten zunächst NaOMe, um die intramolekulare Verdrängung der Methoxygruppe in Verbindung 5b zu induzieren. Siehe C. A. Merlic, D. Xu, B. G. Gladstone, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 538.
[16] H. O. House, M. Gall, H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2361.
[17] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch (^1H -, ^{13}C -NMR, IR) und massenspektrometrisch charakterisiert.
[18] Kristallstrukturdaten von **8a**: $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{CrO}_6$, $M_r = 582.63$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_1$, $a = 10.875(3)$ Å, $b = 14.134(4)$ Å, $c = 20.91(1)$ Å, $V = 3214.(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.20 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1232$, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 3.8 \text{ cm}^{-1}$, $T = 293$ K. Gelber Kristall ($0.20 \times 0.10 \times 0.10$ mm). Kristallisiert aus Hexan bei -30°C . Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, ω -2θ-Scan. 6609 unabhängige Reflexe, beobachtet 5637. Die Struktur wurde mit Hilfe der Programme SHELLXS86 [24] und DIRIDIF [25] gelöst. Absorptionskorrektur mit DIFABS [26]. Vollmatrix-Kleinste-Quadrat-Verfeinerung in $|F|^2$ mit SHELLXL93 [27]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der meisten Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt. $R = 0.048$ (für 1550 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$) und $wR2 = 0.131$ (für alle 5637 Reflexe); $w = 1.0/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0625 P^2)]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 F_c^2)/3$. Absolutkonfiguration mit dem Programm BIJVOET [28] überprüft, $B = 0.46(7)$ für die 100 intensitätsstärksten Friedel-Paare (Flack- χ -Parameter [29] 0.0076(402)); 394 Parameter. Restelektrondichte $< 0.18 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Abbildung 1 wurde mit EUCLID [30] angefertigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
[19] Eine vollständige Beschreibung der Röntgenstrukturanalyse und der Bestimmung der Absolunktuguration von **12a** wurde beim Cambridge Crystallographic Data Centre hintergelegt.
[20] Hinweise auf π , π -Wechselwirkungen: a) E. J. Corey, Y. Matsumura, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6289; b) E. J. Corey, T. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8966; c) J. M. Hawkins, S. Loren, *ibid.* **1991**, *113*, 7794, zit. Lit.
[21] Eine cisoide-Konformation, die wegen sterischer Wechselwirkungen weniger stabil ist, könnte auch die beobachtete asymmetrische Induktion erklären.
[22] a) W. Oppolzer, H. J. Löher, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2808; b) J. d'Angelo, J. Maddaluno, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8112.
[23] G. V. Kryshnal, V. V. Kulganek, V. F. Kucherov, L. A. Yanovskaya, *Synthesis* **1979**, 107.
[24] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3*, SHELLXS86 (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Kruger, R. Goddard), Clarendon, Oxford, **1985**, S. 175–189.
[25] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, *The DIRIDIF program system. Technical Report of the Crystallography Laboratory*, University of Nijmegen, Niederlande, **1992**.
[26] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158.
[27] G. M. Sheldrick, in *Crystallographic Computing 6*, SHELLXL93 (Hrsg.: H. D. Flack, P. Parkanyi, K. Simon), Clarendon, Oxford, **1993**.
[28] G. Beurskens, J. H. Noordik, P. T. Beurskens, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, *9*, 23.
[29] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876.
[30] A. L. Spek in *Computational Crystallography. The EUCLID Package* (Hrsg.: D. Sayre), Clarendon, Oxford, **1982**, S. 528.

Bestimmung der Spindichtheverteilung im Tetracyanethylen-Radikal anion durch Beugung polarisierter Neutronen am Einkristall**

Andrey Zheludev, André Grand, Eric Ressouche, Jacques Schweizer*, Brian G. Morin, Arthur J. Epstein*, David A. Dixon* und Joel S. Miller*

Es sind bereits mehrere Klassen magnetischer Feststoffe auf der Basis molekularer organischer Verbindungen mit dem Tetracyanethylen-Radikal anion $[\text{TCNE}]^-$ als Bestandteil beschrieben worden^[1]. Hierzu zählen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$ mit einer kritischen Temperatur T_c von 4.8 K ^[1], $[\text{V}(\text{TCNE})_x]^+$ mit $y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)(T_c \approx 400 \text{ K})$ ^[1, 2] und $[\text{MnTPP}]^+[\text{TCNE}]^-$ (TPP = meso-Tetraphenylporphyrinato) ($T_c = 18 \text{ K}$)^[1, 3]. Beim ersten Verbindungstyp liegen die $[\text{TCNE}]^-$ -Ionen isoliert mit einer ungefähr parallelen Ausrichtung zur Fläche der C_5Me_5 -Ringe der benachbarten $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ -Radikalkationen vor. Im Gegensatz hierzu verbrücken sie in den beiden anderen Verbindungstypen die Metall-Ionen $\text{trans}-\mu_2$. In allen Fällen ist die ungerade Elektronenzahl von $[\text{TCNE}]^-$ entscheidend für die magnetischen Eigenschaften der Materialien. Für das Verständnis des Spinkopplungsmechanismus, der bei allen diesen Verbindungen zum kooperativen magnetischen Verhalten führt, ist es unabdingbar, die Spindichtheverteilung im $[\text{TCNE}]^-$ -Ion zu kennen. Wir haben nun diese Spindichtheverteilung durch Beugung polarisierter Neutronen an einem $\text{Bu}_4\text{N}^+[\text{TCNE}]^-$ -Einkristall bestimmen können.

Ist die Struktur einer radikalischen Verbindung bekannt, so kann die Spindichtheite des Radikals durch Neutronenstreuung bestimmt werden. Dazu werden die Spins durch ein äußeres Magnetfeld bei niedriger Temperatur angerichtet und die Amplitude der magnetischen Neutronenstreuung (magnetischer Strukturfaktor) an den Braggschen Streupositionen gemessen. Durch die Verwendung von polarisierten Neutronen wird die Empfindlichkeit der Methode gesteigert, da das magnetische Signal durch die Streuung an den Kernen vergrößert wird^[4]. Die Struktur von $\text{Bu}_4\text{N}^+[\text{TCNE}]^-$ im Kristall wurde sowohl mit Röntgenstrahlen^[5a] als auch durch die Beugung unpolarisierter Neutronen^[5b] bestimmt: Die planaren $[\text{TCNE}]^-$ -Ionen sind sowohl von den Kationen als auch voneinander getrennt.

Die magnetischen Strukturfaktoren F_M sind die Fourier-Komponenten der Magnetisierungs(Spin)dichte. Die Ableitung der räumlichen Spindichtheite aus den experimentellen magnetischen Strukturfaktoren erfordert eine inverse Fourier-Transformation (IF), für die in den Grenzen der Meßgenauigkeit und der Vollständigkeit des Datensatzes der Beugung mit polarisierten Neutronen eine Lösung gesucht wurde^[6]. Wegen der verrauschten Daten, des Problems, daß die Sammlung von Datenpunkten im

[*] J. Schweizer, Dr. A. Zheludev, E. Ressouche
DRFMC/SPSMS/CENG, 85X, 38041 Grenoble (Frankreich)

Dr. A. Grand
DRF/SESAM/CENG, 85X, 38041 Grenoble (Frankreich)

Prof. A. J. Epstein, B. G. Morin
Department of Physics, The Ohio State University
Columbus, OH 43210-1106 (USA)

Prof. J. S. Miller^{†,‡}, Dr. D. A. Dixon
DuPont Science & Engineering Laboratories
Experimental Station, E-328, Wilmington, DE 19880-0328 (USA)
Telefax: Int. + 302/695-9799

[+] Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[**] Beitrag Nr. 6619. Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, Division of Materials Sciences (Grant Nos. DE-FG03-93ER45504 und DE-FG02-86BR45271) gefördert. Wir danken Carlos Vazquez, William J. Marshall und Joseph C. Calabrese (DuPont) für die Einkristallröntgenstrukturanalyse.