

- [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. Maasböl, *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**: $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{CrO}_6$, $M_r = 582.63$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 10.875(3)$, $b = 14.134(4)$, $c = 20.91(1)$ Å, $V = 3214.2(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.20$ g cm⁻³, $F(000) = 1232$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 3.8$ 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 -2 θ -Scan. 6609 unabhängige Reflexe, beobachtet 5637. Die Struktur wurde mit Hilfe der Programme SHELXS86 [24] und DIRDIF [25] gelöst. Absorptionskorrektur mit DIFABS [26]. Vollmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung in $|F|^2$ mit SHELXL93 [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); $w = 1.0/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0625 P)^2]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 F^2)/3$. Absolutkonfiguration mit dem Programm BIJVOET [28] überprüft, $B = 0.46(7)$ für die 100 intensitätsstärksten Friedel-Paare (Flack- γ -Parameter [29] 0.0076(402)); 394 Parameter. Restelektronendichte < 0.18 e Å⁻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 Absolutkonfiguration von **12a** wurde beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.
- [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. Kryshal, V. V. Kulganek, V. F. Kucherov, L. A. Yanovskaya, *Synthese* **1979**, 107.
- [24] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3*, SHELXS86 (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 DIRDIF 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*, SHELXL93 (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 Spindichteverteilung im Tetracyanethylen-Radikalanion 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-Radikalanion $[\text{TCNE}]^-$ 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], $[\text{V}(\text{TCNE})_x] \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ($T_c \approx 400$ K)^[1, 2] und $[\text{MnTPP}]^+[\text{TCNE}]^-$ (TPP = *meso*-Tetraphenylporphyrinato) ($T_c = 18$ 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 *trans*- μ_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 Spindichteverteilung im $[\text{TCNE}]^-$ -Ion zu kennen. Wir haben nun diese Spindichteverteilung 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 Spindichte 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 Bragg'schen 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 Spindichte 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.

reziproken Raum immer willkürlich ist, und der beschränkten räumlichen Auflösung des Beugungsexperiments sind mehrere Versuche gemacht worden, um das IF-Problem in den Griff zu bekommen.

So wurden modellunabhängige IF-Methoden, die keine A-priori-Kenntnisse über die Spindichteverteilung voraussetzen, für die Bestimmung der Spindichte genutzt. Die direkteste Methode erfordert die Berechnung der IF-Summe über die Bragg-Reflexe, aus denen die F_M s bestimmt wurden. Dieses häufig angewendete Näherungsverfahren ist für unvollständige und verrauschte Datensätze nicht geeignet. Zudem lassen sich viele dreidimensionale Spindichteverteilungen (Karten) an die Datensätze anpassen, weil nicht alle Fourier-Komponenten bekannt sind.

Mit der kürzlich entwickelten Methode maximaler Entropie (MaxEnt)^[7–10] kann man die wahrscheinlichste Spindichteverteilung herausfinden – diejenige, die die Boltzmann-Entropie maximiert – und wesentlich bessere Ergebnisse erzielen als mit der konventionellen Fourier-Inversion. Abbildung 1 zeigt die

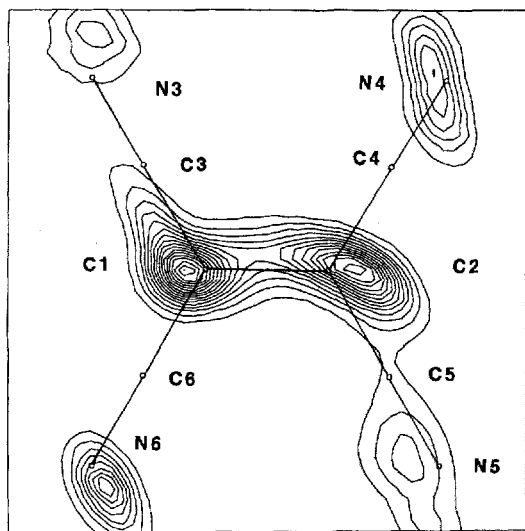


Abb. 1. Projektion der MaxEnt-Spindichte von $[\text{TCNE}]^-$ auf die Molekülebene (xy).

mit der MaxEnt-Methode berechnete Spindichte von $[\text{TCNE}]^-$, projiziert auf dessen Molekülebene. Die MaxEnt-Verteilung weist drei Hauptmerkmale auf: 1) Das ungepaarte Elektron befindet sich nur beim $[\text{TCNE}]^-$ -Ion; 2) die Spindichte ist an den zentralen sp^2 -Kohlenstoffatomen am größten, an den Stickstoffatomen kleiner, aber noch signifikant und an den sp -Kohlenstoffatomen noch kleiner; 3) die Spindichte ist an den sp^2 -Kohlenstoffatomen nicht zentriert, sondern vom Mittelpunkt der zentralen C-C-Bindung weggebogen.

Alternativ läßt sich das IF-Problem lösen, indem man ein parametrisiertes Modell der räumlichen Spindichteverteilung verwendet und die Parameter in Verfeinerungszyklen den experimentellen Strukturfaktoren anpaßt. Ein gutes Modell sollte so flexibel sein, daß man die tatsächliche Dichte mit so wenig Parametern wie möglich beschreiben kann. Ein einfaches, immer wieder verwendetes Modell stützt sich auf individuelle atomare magnetische Wellenfunktionen^[4]. Dabei wird eine LCAO-artige Wellenfunktion aus Standard-Slater-Typ-Atomorbitalen an jedem Atomort aufgestellt^[11].

Das einfachste Modell für $[\text{TCNE}]^-$ verwendet die $|p_z\rangle$ -Orbitale für die Kohlenstoff- und Stickstoffatome (z ist die Achse

senkrecht zur Ebene des Ions). Die atomaren Spinpopulationen und Radialexponenten wurden mit einer Modifikation des Regressionsprogramms MOLLY^[12] verfeinert. Wegen der großen Standardabweichung χ^2 von 1.8 sind die Ergebnisse nicht besonders zufriedenstellend. Die verfeinerten Spinpopulationen der chemisch äquivalenten sp^2 -Kohlenstoffatome sind verschieden (0.185(7) bzw. 0.256(7) μ_B).

Die Spindichte an den sp^2 -Kohlenstoffatomen kann nur mit den axialsymmetrischen $|p_z\rangle$ -Orbitalen nicht richtig beschrieben werden, da sich das ungepaarte Elektron in einem antibindenden π^* -Orbital befindet, das vom Zentrum der zentralen C-C-Bindung weggebogen ist. Folglich braucht man ein Modell, das mehr Spielraum für die Gestalt der Spindichte bietet. Höhere Flexibilität erreicht man, wenn man direkt die Spindichte und nicht die magnetische Wellenfunktion modelliert. Dazu wird die Spindichte um den Kern in einer Multipolreihe entwickelt^[13]. In diesem Modell wird die Spindichte als Summe realer Kugelfunktionen behandelt, die an den Atomorten zentriert sind.

Nach mehreren Verfeinerungsversuchen wurde das Hybridmodell ausgewählt, das einen minimalen Basissatz an Atomorbitalen senkrecht zur Molekülebene ($|p_z\rangle$ -Orbitale für die Stickstoff- und die sp -Kohlenstoffatome) und eine Multipolentwicklung der Spindichte umfaßt. Die Reihenentwicklung wurde beim Orbitalindex $l = 3$ abgebrochen, d. h. es wurden nur Mono-, Di-, Quadru- und Octapole eingeschlossen. Um die Zahl der veränderlichen Parameter so gering wie möglich zu halten, machten wir uns die Molekülsymmetrie zunutze. Lediglich Funktionen, die bezüglich z und y gerade sind, wurden verwendet (mit der x -Achse parallel zur C-C-Doppelbindung). Darüber hinaus wurden die Spindichten an den sp^2 -Kohlenstoffatomen als symmetrisch bezüglich der Ebene senkrecht zur Bindung zwischen ihnen und diese teilend festgelegt. Die abschließende Verfeinerung war nun besser ($\chi^2 = 1.4$), und die Spindichten an den sp^2 -Kohlenstoffatomen betrugen 0.255(3) μ_B (Tabelle 1). Die Projektion der Spindichte entlang der z -Achse auf die angenäherte Molekülebene ist in Abbildung 2 dargestellt.

Um sicher zu gehen, daß die Spindichte an den übrigen Atomen von $[\text{TCNE}]^-$ auch vom $|2p_z\rangle$ -Typ ist, wurden Testverfeinerungen durchgeführt, in denen die Beiträge dieser Atome auf

Tabelle 1. Charakteristische Parameter der Spindichtenberechnungen und verfeinerte atomare Spinpopulationen in μ_B von $[\text{TCNE}]^-$ und Vergleich mit den Ergebnissen aus NLDFT-Rechnungen [a].

	Wellenfunktions- verfeinerung	Reihenentwicklung der Spindichte	NLDFT TZVP [b]
Zahl der Variablen	13	17	
$N_{\text{obs}}/N_{\text{var}}$ [c]	16.23	12.41	
χ^2 [d]	1.8	1.4	
C1 (sp^2)	0.185(7)	0.255(3)	0.30
C2 (sp^2)	0.256(7)	0.255(3)	0.29
C3 (sp)	-0.013(6)	-0.040(6)	-0.04
C4 (sp)	-0.012(7)	-0.030(6)	-0.05
C5 (sp)	-0.035(7)	-0.025(6)	-0.04
C6 (sp)	-0.018(7)	-0.057(7)	0.05
N3	0.096(7)	0.095(6)	0.14
N4	0.097(7)	0.094(6)	0.16
N5	0.113(7)	0.096(6)	0.14
N6	0.120(8)	0.118(6)	0.15
Gesamtspindichte	0.789(22)	0.761(17)	1.00

[a] Negative Werte entsprechen einem Überschuß an Elektronen mit β -Spin. [b] Für die NLDFT-Rechnungen wurde ein Tripel-Zeta-Valenzelektronenpotential auf der Basis der durch Neutronenbeugung bestimmten Struktur verwendet. [c] Zahl der beobachteten Flip-Verhältnisse/Zahl der Parameter. [d] Experimentell bestimmte Standardabweichung.

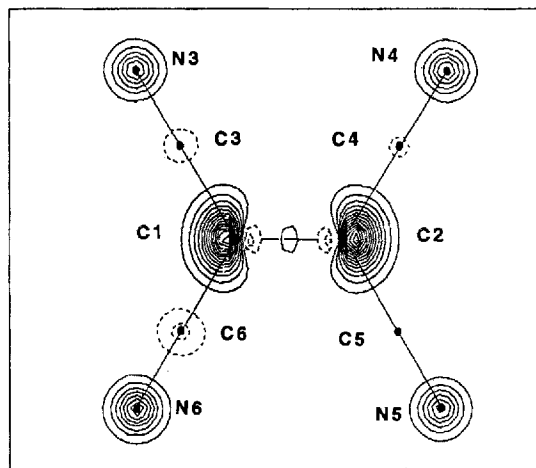


Abb. 2. Projektion der mit dem Hybridmodell berechneten Spindichte von $[\text{TCNE}]^-$ auf die Molekülebene.

kugelförmige zurückgeführt wurden ($\chi^2 = 1.8$). Dies zeigt, daß man mit dem $|\text{p}_z\rangle$ -Orbitalmodell eine bessere Übereinstimmung mit den beobachteten Dichten erzielte. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergab das Modell, in dem lediglich die sp^2 -Kohlenstoffatome symmetrisiert wurden^[14]. Diese liefern mit 66% den größten Spinanteil. Der Beitrag der Stickstoffatome ist ebenfalls erheblich (52%), wohingegen der der sp -Kohlenstoffatome klein und negativ ist (–20%). Aus der Multipolentwicklung kann man erkennen, daß die Spindichte nicht an den Kernen der sp^2 -Kohlenstoffatome zentriert, sondern in Einklang mit den Ergebnissen der MaxEnt-Analyse (Abb. 1) vom Mittelpunkt der zentralen C-C-Bindung weggebogen ist.

Die gemittelten experimentellen Spinpopulationen der sp^2 -Kohlenstoff-, sp -Kohlenstoff- und Stickstoffatome betragen 33, –5 bzw. 13% der Gesamtspindichte. Die relativen Spindichten an den Atomen stimmen mit früheren Abschätzungen aus ESR-Daten und Molekülorbitalmodellen^[15] gut überein. Die Vorzeichen und Größenordnungen der Spinpopulationen sind auch mit den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen in Einklang^[16]. Die negative Spindichte an den sp -Kohlenstoffatomen und die Spindichte an den Stickstoffatomen werden bei MO-Rechnungen überbewertet, wohingegen Rechnungen, die sich auf die Dichtefunktionaltheorie (DFT) stützen, die Spinpopulationen richtig vorhersagen. Die auf dem SCF-nichtlokale-DFT(NLDF)-Niveau berechnete Elektronenstruktur stimmt sehr gut mit der durch Neutronenbeugung bestimmten überein (Tabelle 1). Die Bindungslänge der zentralen C-C-Bindung ist in der Berechnung 0.019 Å größer als der experimentelle Wert, liegt aber innerhalb des Doppelten der geschätzten Standardabweichung. Der C-CN-Abstand ist lediglich 0.005 Å und der C-N-Abstand 0.009 Å zu lang. Der berechnete NC-C-CN-Bindungswinkel ist 1.6° kleiner als der beobachtete, und der C-C-N-Bindungswinkel resultiert etwas stärker gestreckt als in den Strukturanalysen. Die Spindichten an den sp^2 -Kohlenstoffatomen sind vom Mittelpunkt der Bindung zwischen ihnen etwas weggebogen. Dies ist in Einklang mit dem antibindenden Charakter des SOMO und bestätigt, daß das magnetische Molekülorbital von $[\text{TCNE}]^-$ das π^* -Orbital ist.

Derzeit ist die Beugung polarisierter Neutronen die beste Methode, um die absolute Spindichte eines Radikals zu bestimmen. Im Gegensatz zu Resonanztechniken kann diese Methode zur Bestimmung der dreidimensionalen Form der Spindichte und nicht nur ihres Wertes an den Kernorten, d. h. an bestimmten

Raumpositionen, benutzt werden. Die Ergebnisse zeigen, daß das ungepaarte Elektron in $[\text{TCNE}]^-$ nicht vollständig an den sp^2 -Kohlenstoffatomen lokalisiert, sondern über das gesamte Radikal verteilt ist: Seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Stickstoffatomen ist ebenfalls erheblich. Dies ist von Bedeutung, da es zeigt, daß sowohl ionische (wie in $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{TCNE}]$) als auch kovalent gebundene $[\text{TCNE}]^-$ (wie in $[\text{MnTPP}][\text{TCNE}]$ und $[\text{V}(\text{TCNE})_2] \cdot \gamma(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$) die Möglichkeit zu starken magnetischen Wechselwirkungen mit benachbarten Spinträgern haben, wie es für das magnetische Verhalten dieser Materialien erforderlich ist. Die Kombination von anspruchsvollen experimentellen und theoretischen Methoden liefert die Basis für ein besseres Verständnis von molekular begründetem Magnetismus.

Eingegangen am 15. Dezember 1993 [Z 6561]

- [1] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385, zit. Lit.; J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201.
- [2] J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science* **1991**, *252*, 1415.
- [3] J. S. Miller, J. C. Calabrese, R. S. McLean, A. J. Epstein, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 498.
- [4] B. Gillon, J. Schweizer, *Study of Chemical Bonding in Molecules: The interest of Polarized Neutron Diffraction* (Hrsg.: J. Maruani) (*Molecules in Physics, Chemistry and Biology, Vol. II*, Kluwer, Dordrecht, **1989**, S. 111).
- [5] a) Röntgenstrukturanalyse von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{TCNE}]$ ($T = -70^\circ\text{C}$, $M_r = 370.96$), kristallisiert aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCN}$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); $a = 14.651(3)$, $b = 8.446(1)$, $c = 19.669(5)$ Å, $\beta = 106.21(1)^\circ$, $V = 2337.1$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.053$ g cm⁻³; μ_{Mo} = 0.60 cm⁻¹. Datensammlung mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Graphitmonochromator, MoK_α -Strahlung, 4040 Reflexe gemessen, 244 Parameter, 1560 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ für die Strukturverfeinerung verwendet, $R = 0.049$, $R_w = 0.046$. b) Neutronenbeugung (10 K): $a = 14.550(36)$, $b = 8.263(13)$, $c = 19.686(48)$ Å, $\beta = 106.14(15)^\circ$.
- [6] Zwei Meßreihen mit polarisierten Neutronen wurden auf dem DN2-Diffraktometer am Siloe-Reaktor (CEA, Grenoble) durchgeführt. Ein $7.4 \times 3.6 \times 1.7$ mm großer Kristall, der bei langsamer Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Salzes in Acetonitril gewachsen war, wurde in einen Kryomagneten eingebracht, auf 1.8 K gekühlt und einem Feld von 4.65 T ausgesetzt. Im ersten Experiment war die b -Achse des Kristalls parallel zum Magnetfeld justiert. Für das zweite Experiment wurde der Kristall gedreht, um die $[10\bar{1}]$ -Achse kollinear zum magnetischen Feld auszurichten. Mit beiden Ausrichtungen wurden 211 unabhängige Reflexe bis zu $\sin(\theta/\lambda) = 0.36$ gesammelt (Wellenlänge der einfallenden Neutronen: $\lambda = 1.205$ Å). Bei den Messungen gibt es eine entscheidende Einschränkung: Die Bauweise des Hebe-Zählers und der Spalt-Spule des Kryomagneten ermöglichen nur den Zugriff auf eine „Scheibe“ im reziproken Raum für jede Ausrichtung der Probe. So konnten beispielsweise in der ersten Meßreihe nur die Bragg-Reflexe für $(h0l)$, $(h1l)$ und $(h2l)$ vermessen werden. Infolgedessen ist die Auflösung in senkrechter Richtung schlecht. Trotzdem sind die Daten ausreichend, um daraus die Projektion auf die ac -Ebene abzuleiten, die weitgehend der $[\text{TCNE}]^-$ -Molekülebene entspricht. Das Problem wird nur teilweise durch das Vermessen des in die zweite Richtung orientierten Kristalls gelöst, da bei der Projektion entlang der $[10\bar{1}]$ -Achse zwei symmetriäquivalente $[\text{TCNE}]^-$ -Ionen überlagern. Somit ist der Informationsgehalt aus der zweiten Meßreihe über die Spindichteverteilung senkrecht zur Molekülebene nicht sehr groß.
- [7] R. J. Papoular, B. Gillon, *Neutron Scattering Data Analysis* (Hrsg.: M. W. Johnson) (*Inst. Phys. Conf. Ser.* **1990**, *107*, 101).
- [8] R. J. Papoular, B. Gillon, *Europhys. Lett.* **1990**, *13*, 429.
- [9] R. J. Papoular, E. Ressouche, J. Schweizer, A. Zheludev, *Fundam. Theor. Phys.* **1993**, *53*, 311.
- [10] Die MaxEnt-Technik gilt strenggenommen nur für positive Dichten, sie kann jedoch für Dichten mit wechselndem Vorzeichen modifiziert werden, indem α - und β -Spins als voneinander unabhängig angenommen werden.
- [11] Es ist zu beachten, daß die Wellenfunktionen in diesem Modell an jeder Position quadriert werden und dann über die Quadrate summiert wird. Rein formal ist dies falsch, da zunächst die atomaren Wellenfunktionen linearkombiniert und erst die daraus resultierende Wellenfunktion quadriert werden sollte. Da wir negative Spindichten zulassen, würde hierdurch ein Kreuzterm erzeugt und die Gleichungen würden wesentlich komplexer. Unter Berücksichtigung der vorhandenen Daten ist der zusätzliche Rechenaufwand nicht gerechtfertigt.
- [12] N. K. Hansen, P. Coppins, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 909.
- [13] P. J. Brown, A. Capiomont, B. Gillon, J. Schweizer, *J. Magn. Magn. Mater.* **1979**, *14*, 286.

- [14] Andere Berechnungen (z.B. mit einer aufgezwungenen D_{2h} -Symmetrie für die Spindichte, aber nicht für die Struktur und einer Multipolentwicklung für $[TCNE]^-$ in D_{2h} -Symmetrie), um herauszufinden, ob eine bessere Anpassung möglich ist, wurden unternommen. Die Ergebnisse unterschieden sich nicht grundlegend von denen des beschriebenen Modells mit lediglich symmetrisierten sp^2 -Kohlenstoffatomen.
- [15] M. L. Kaplan, R. C. Haddon, F. B. Bramwell, F. Wudl, J. H. Marshall, D. O. Cowan, S. Gronowitz, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 427. D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3656.
- [16] A. Zheludev, A. Grand, E. Ressouche, J. Schweizer, B. G. Morin, A. J. Epstein, D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

Samariumiodid-induzierte intramolekulare C-Glycosid-Bildung: effiziente Radikalbildung ohne Hilfsreagens

Daniel Mazéas, Troels Skrydstrup*, Olivier Doumeix und Jean-Marie Beau*

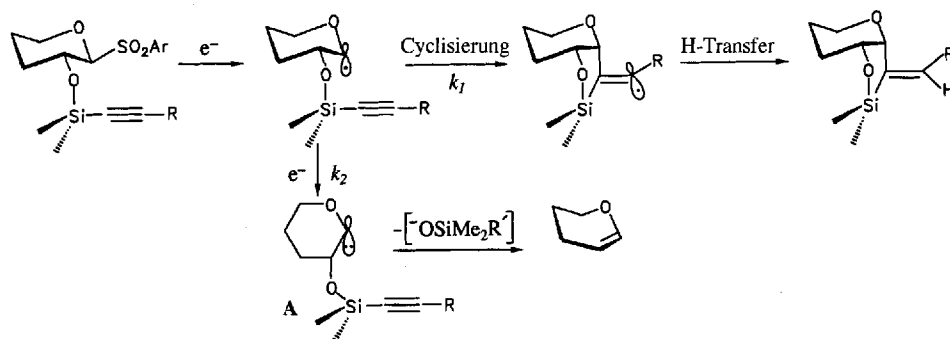
Von den zahlreichen Methoden zum Aufbau von C-Glycosiden^[1] ist die von Stork et al. beschriebene intramolekulare radikalische Cyclisierung unter Verwendung einer vorübergehend bestehenden Siliciumbindung die reizvollste^[2]. Die Reaktionsbedingungen sind mild, und eine vollständige stereochemische Kontrolle am anomeren Zentrum kann bei kluger Wahl der Hydroxygruppe, d.h. des O-Atoms, an das der Siliciumrest gebunden ist, erreicht werden. Es sind allerdings nur wenige Beispiele für diese Reaktion bekannt, und in allen Fällen wurde ein auf der Verwendung von Zinnhydrid und Phenylselenoglycosiden basierendes Verfahren zur Erzeugung des Radikalzentrums an der anomeren Position angewendet^[2-4].

Samarium(II)-iodid hat sich in den letzten Jahren nicht nur zu einer einzigartigen Alternative für die Durchführung reduktiver radikalischer Cyclisierungen mit ungesättigten Halogenalkanen entwickelt, sondern sich zudem als vielseitiger einsetzbar erwiesen^[5,6]. Zur effizienten Einelektronenübertragung mit begleitender Radikalbildung muß jedoch das Reduktionspotential von SmI_2 durch Zugabe eines Cosolvens wie Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid (HMPA) vergrößert werden^[7]. Auch reduktive Desulfonylierung von Phenylsulfonen unter Durchlaufen einer Radikalspezies wurde mit dem System SmI_2 /HMPA beobachtet^[8,9]. Fehlt HMPA dagegen, reagieren die Phenylsulfone nicht, bis auf eine von Trost et al.^[10] beschriebene bemerkenswerte Ausnahme bei geminalen Bissulfonen. Wir berichten nun über eine Anwendung der SmI_2 -unterstützten radikalischen Cyclisierung unter Verwendung von Glycosylarylsulfonen in Verbindung mit dem bereits erwähnten Zugang über eine temporäre Siliciumbindung als einen alternativen Weg zu C-Glycosiden. An dieser Methode ist besonders beeindruckend, daß durch die richtige

Wahl der Arylsulfonylgruppe SmI_2 allein zu einer wirkungsvollen Radikalbildung am anomeren Zentrum ausreicht und somit der Zusatz von HMPA vermieden werden kann. Außerdem berichten wir über die erste stereoselektive Synthese eines C-Disaccharids durch den 5-*exo*-Cyclisierungsmodus.

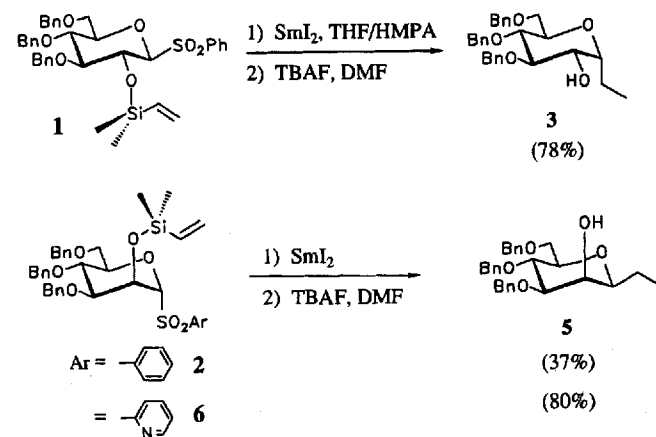
Die wesentlichen Merkmale dieser Vorgehensweise sind in Schema 1 dargestellt. Einelektronenübertragung von SmI_2 in das $\pi^*(SO_2Ar)$ -Orbital des Glycosylsulfons führt zur Fragmentierung und Bildung des Radikalzentrums an der anomeren Position. Auf dieser Stufe muß zur effizienten C-Glycosidbildung der 5-*exo*-Ringschluß zu dem über das Siliciumatom angebundene Alkin- oder Alkenrest (k_1) schneller als der zweite Elektronenübertragungsschritt (k_2) sein. Auf das beim Ringschluß neu gebildete Radikalzentrum wird nun entweder ein aus THF abgespaltenes H-Atom übertragen ($C=C$), oder es unterliegt einer Einelektronenreduktion ($C-C$). Eine zu langsame Cyclisierung würde sich durch die Bildung des α -Anions **A**, das wahrscheinlich durch β -Eliminierung das entsprechende Glucal liefert, zeigen.

Unseren Ansatz testeten wir zunächst an den Glycosylphenylsulfonen **1** und **2** (Bn = Benzyl, im NMR-Spektrum von **9a** sind diese Signale nicht angegeben), die aus den entsprechenden C2-Alkoholen^[9] und käuflichem Dimethylvinylsilylchlorid hergestellt wurden. Das Versetzen einer 0.01 M Lösung des Phenylsulfons **1** in THF und SmI_2 (5 Äquiv.) mit HMPA (11 Äquiv.) bei



Schema 1. Die Konformation der α -konfiguriert dargestellten anionischen Spezies **A** ist noch unbekannt, weshalb hier die Hayworth-Darstellung gewählt wurde. Wird eine Verbindung mit Alkenylsilylgruppe eingesetzt, wird das entstehende Alkylradikal im letzten Reaktionsschritt reduziert und anschließend protoniert. Das Vinylradikal, das aus Sulfonen mit Alkynylsilylgruppen gebildet wird, spaltet jedoch ein H-Atom aus THF ab unter Bildung des Produkts.

20 °C führte zu einem raschen Verbrauch der Ausgangsverbindung. Durch Desilylierung mit vier Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in Dimethylformamid (DMF) (4 h, 60 °C)^[11] wurde das α -C-Ethylglucosid **3** in einer guten Gesamt-



[*] Dr. T. Skrydstrup, Prof. Dr. J.-M. Beau, D. Mazéas, O. Doumeix
Université d'Orléans, Laboratoire de Biochimie Structurale
URA 499, BP 6759, F-45067 Orléans Cédex 2 (Frankreich)
Telefax: Int. + 38417281