

Mit den Beziehungen (5a) und (5b) sowie der Eyring-Gleichung erhält man die maximale Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransferprozeß, k_{ET} , aus Gleichung (6)^[8]. Unter der

$$\Delta G^0 = F(E_{Ox} - E_{Red}) \quad (5a)$$

$$\Delta G^\ddagger \geq \Delta G^0 \quad (5b)$$

$$\lg k_{ET} \leq \lg(k_B T/h) - F(E_{Ox} - E_{Red})/(2.303 RT) = 12.8 - 17.2 E_{Ox} + 17.2 E_{Red} \quad (\text{bei } 20^\circ \text{C}) \quad (6)$$

Voraussetzung, daß keine der beiden Reaktionen diffusionskontrolliert ist, läßt sich aus den Gleichungen (4) und (6) das Verhältnis zwischen der tatsächlichen Geschwindigkeitskonstante der Elektrophil-Nucleophil-Kombination und der maximalen Geschwindigkeitskonstante für den Outer-Sphere-Elektronentransferprozeß, k_{polar}/k_{ET} , bestimmen. Mit $s = 1.1$, einem typischen Wert für die in Abbildung 1 gezeigten Nucleophile, wird die Differenz $\lg k_{polar} - \lg k_{ET}$ durch Gleichung (7) ausgedrückt.

$$\lg k_{polar} - \lg k_{ET} \geq 2.2 + 8.4 E_{Ox} - 3.9 E_{Red} \quad (7)$$

Für die Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen, die in diese Untersuchung einbezogen worden sind ($E_{Ox} \geq 0.9 \text{ V}$, $E_{Red} \leq 0.4 \text{ V}$), ist die Differenz $\lg k_{polar} - \lg k_{ET}$ demnach größer als 8.2. Somit sind die tatsächlichen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen kationischer Kohlenstoff-Elektrophile mit ungeladenen π -Nucleophilen um mehr als den Faktor 10^8 größer als die Maximalwerte bei Elektronentransferprozessen^[9].

Abgesehen von den Fällen, bei denen die polaren Mechanismen durch sterische Effekte verlangsamt werden, gibt es vor allem zwei Situationen, in denen Outer-Sphere-Elektronentransferprozesse mit polaren Reaktionen konkurrieren können. 1. Ist beispielsweise ein Ethylen durch starke Elektronendonoren in 1- und 2-Position oder ein Aren durch starke Elektronendonoren in *o*- oder *p*-Position substituiert, kann nur jeweils ein Substituent das bei der polaren Reaktion entstehende Carbeniumion stabilisieren und die polare Reaktion fördern, während beide Substituenten das Oxidationspotential herabsetzen und damit die Geschwindigkeit des Elektronentransferprozesses erhöhen. 2. Da die Diffusionsgrenzen für Elektronentransferprozesse höher sind als die für polare Reaktionen (Abb. 3), sollten auch Nucleophil-Elektrophil-Paare, bei denen $E_{Ox} - E_{Red}$ kleiner als -0.2 V ist, über einen SET-Prozeß reagieren können.

Eingegangen am 3. Februar 1995 [Z 7688]

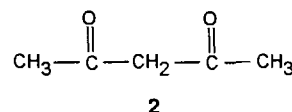
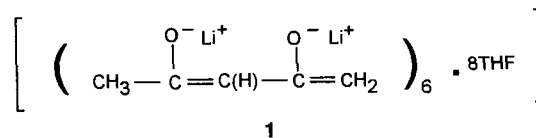
Stichworte: Carbokationen · Elektronentransferreaktionen · Elektrophile Additionen · Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen · Reaktionsmechanismen

- [4] H. Mayr, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1415–1428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1371–1384.
 [5] Die Oxidationspotentiale wurden durch Second Harmonic AC Voltammetry (SHACV) in entgastem MeCN mit $0.10 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ als Grundelektrolyt bei 298 K bestimmt. Die erhaltenen SHACV-Kurven sind symmetrisch bezüglich der Potential-Achse. Aus den Schnittpunkten der Kurven mit dieser Achse werden die E_{ox} -Werte erhalten: E. Ahlberg, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. B* **1980**, *34*, 91–96. Einzelheiten dieser Messungen werden wir an anderer Stelle veröffentlichen.
 [6] S. Fukuzumi, M. Fujita, J. Otera, Y. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10271–10278.
 [7] E_{red} : a) H. Volz, W. Lotsch, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *27*, 2275–2278; b) S. Fukuzumi, S. Koumitsu, K. Hironaka, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 305–316; c) B. A. Sim, P. H. Milne, D. Griller, D. D. M. Wayner, *ibid.* **1990**, *112*, 6635–6638.
 [8] Wegen der geringen Reorganisationsenergien sind hier die erwarteten k_{ET} -Werte nur wenig kleiner als die in unsere Berechnung eingesetzten Maximalwerte.
 [9] Ähnlich wurde bei der Reaktion anionischer Nucleophile mit Alkylhalogeniden zwischen Elektronentransferprozessen und klassischen S_N2 -Mechanismen durch Vergleich der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten mit den für Elektronentransferprozesse erwarteten Werten unterschieden: a) T. Lund, H. Lund, *Acta Chem. Scand. B* **1986**, *40*, 470–485; b) *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 95–98; c) *Acta Chem. Scand. B* **1988**, *42*, 269–279.

Kristallstruktur von Dilithioacetylaceton: ein $(\text{LiO})_{12}$ -Käfigmolekül mit schwacher Li-C-Bindung und selektiver THF-Solvatation**

William Clegg, Lynne Horsburgh, Robert E. Mulvey* und Michael J. Ross

Dienolat-Anionen, die durch zweifache Metallierung eines β -Diketons mit Alkalimetallen hergestellt werden, sind wichtige Synthesebausteine in der Organischen Chemie^[1]. Tatsächlich handelt es sich hierbei aber um Dimetall-Zwischenstufen, deren Identität normalerweise wegen ihrer Verwendung in situ verborgen bleibt. Wir berichten hier über die Isolierung und kristallographische Charakterisierung des repräsentativen Dilithiumdienolats **1**. Obwohl es aus dem einfachsten 1,3-Diketon, Acetylaceton (acac) **2**, hergestellt wurde, ist seine Struktur überraschend kompliziert: Zwölf Li^+ -Ionen sind in einem ungewöhnlichen Käfig angeordnet, der sich völlig von denen der regulären di-, tetra- oder hexameren Aggregate unterscheidet, die gewöhnlich von Lithiumenolaten gebildet werden^[2].



[*] Dr. R. E. Mulvey, M. J. Ross
 Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde
 GB-Glasgow, G1 1XL (Großbritannien)
 Telefax: Int. +141/552-0876
 Prof. W. Clegg, L. Horsburgh
 Department of Chemistry, University of Newcastle (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Engineering and Physical Science Research Council unterstützt.

- [1] a) E. C. Ashby, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 414–421; b) A. Pross, *ibid.* **1985**, *18*, 212–219; c) J.-M. Savéant, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 1–130; d) M. Chanon, M. L. Tobe, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 27–49, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 1–23; e) F. G. Bordwell, J. A. Harrelson Jr., *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4893–4898; f) L. E. Ebersson, *Electron transfer reactions in organic chemistry: Reactivity and structure*, Vol. 25, Springer, Heidelberg, **1987**; g) J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1331–1372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1227–1258; h) S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7240–7252; i) E. M. Arnett, L. G. Whitesell Jr., K. Amarnath, J. P. Cheng, E. Marchot, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1988**, *13/14*, 21–31.
 [2] a) H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938–957; b) H. Mayr, R. Pock, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2473–2496; c) R. Pock, H. Mayr, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2497–2509; H. Mayr, R. Schneider, B. Irrgang, C. Schade, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4454–4459.
 [3] M. Fujita, S. Fukuzumi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1915–1921.

Für die Gewinnung von Kristallen, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind, war die Solvataion mit THF entscheidend. Allerdings ist die Solvataion trotz der Verfügbarkeit von überschüssigem THF in der Reaktionsmischung unvollständig: Nur acht der zwölf Li^+ -Ionen tragen einen THF-Liganden.

Eine Konsequenz der unvollständigen THF-Solvataion ist die Bildung von robusten Aggregaten aus den acac-Dianionen und den Li^+ -Ionen (Abb. 1 a) [3]. Das unregelmäßige Erscheinungsbild des Moleküls, das eine kristallographische C_2 -Symmetrieachse durch Li6 und Li7 aufweist, kann besser verstanden werden, wenn man sein Li-O(acac)-Gerüst als fünfstöckige Sandwichstruktur betrachtet (Abb. 1 b): Ein zentraler Vierring, Li6-O5-Li7-O5a , befindet sich zwischen zwei identischen Sechsringen, $\text{Li4-O3-Li1-O1-Li5-O6}$ und dessen Symmetrieäquivalent, mit einer verzerrten Bootkonformation. Zwei weitere, identische, rhomboedrische Vierringe, Li2-O2-Li3-O4 und dessen Symmetrieäquivalent, bilden an beiden Seiten den Abschluß des Gerüsts. Der mittlere, „verbrückende“ Vierring ist über je vier Bindungen mit beiden Sechsringen verknüpft, während die der anderen Vierringe jeweils über drei Bindungen „terminal“ an die Sechsringe gebunden sind. Eines der Li-Atome dieser Rhomboide wechselwirkt darüber hinaus mit einem terminalen Kohlenstoffatom von acac (C15/C15a).

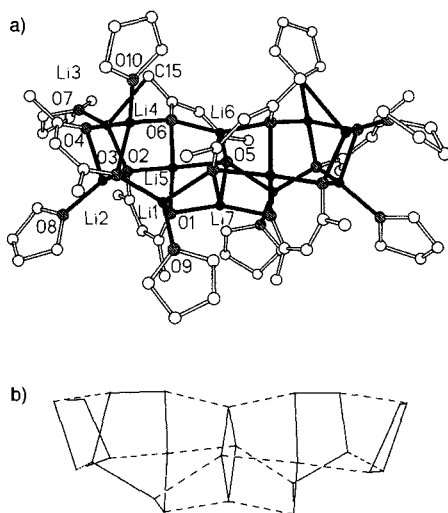


Abb. 1. a) Struktur von 1 im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände [Å]: Li1-O1 1.947(7), Li1-O3 1.883(7), Li1-O5a 2.071(7), Li1-O9 2.009(7), Li2-O2 1.969(7), Li2-O3 1.961(7), Li2-O4 2.003(7), Li2-O8 2.037(7), Li3-O2 1.915(7), Li3-O4 1.853(7), Li3-O7 1.924(7), Li3-C15 2.429(8), Li4-O3 2.015(6), Li4-O4 1.984(7), Li4-O6 1.912(6), Li4-O10 1.945(7), Li5-O1 1.920(7), Li5-O2 1.906(6), Li5-O5 2.049(6), Li5-O6 1.980(7), Li6-O5 2.011(5), Li6-O6 1.912(3), Li7-O1 1.853(3), Li7-O5 2.165(9). Die Winkel an den Li-Atomen liegen im Bereich $86.1(3)^\circ$ – $159.7(8)^\circ$. b) Strichzeichnung der fünfstöckigen Sandwichstruktur von 1; die Li-O-Vierringe sowie die Sechsringe mit Bootkonformation sind mit ausgezogenen Linien und die Bindungen zwischen diesen Schichten mit gestrichelten Linien gezeichnet; die Blickrichtung ist die gleiche wie bei a).

In zwei der drei kristallographisch unterschiedlichen acac-Dianionen **A** und **B** bilden beide O-Atome jeweils drei Bindungen zu Li^+ -Ionen (Abb. 2). Ein derartiger (μ_3 -O)-Li-Bindungstyp ist in höheren Aggregaten weit verbreitet, z. B. im hexameren Enolat aus Pinacolon [4]. Das dritte Dianion **C** ist an sieben Li-O-Wechselwirkungen beteiligt, wobei die ungerade Zahl auf eine neuartige μ_4 -Verbrückung durch O5 zurückzuführen ist. Durch die zusätzliche Koordination sind die Li-O5-Bindungen (2.011–2.165 Å, Mittelwert 2.074 Å) länger als die anderen Bindungen zwischen Li^+ und anionischen O-Atomen (mittlere Bindungslängen 1.907–1.953 Å). Abbildung 2 zeigt die Anordnung

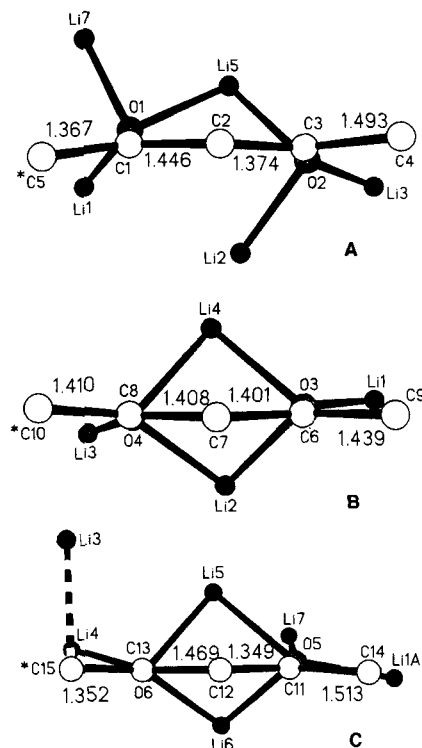


Abb. 2. Die drei acac-Dianionen **A** (oben), **B** (Mitte) und **C** (unten) von der Seite sowie die jeweils gebundenen Li-Atome; die terminalen CH_2 -Gruppen sind jeweils mit einem Stern markiert. Angegeben sind die C-C-Bindungslängen [Å]: C1-O1 1.352(5), C3-O2 1.318(5), C6-O3 1.338(4), C8-O4 1.335(4), C11-O5 1.342(4), C13-O6 1.341(4).

der Li^+ -Ionen relativ zu den gemittelten Ebenen der acac-Liganden. Nur im Fall des Dianions **A** befinden sich die O-Atome (O1 , O2) deutlich ober- bzw. unterhalb der mittleren C-C(O)-C-C(O)-C-Ebene (Abweichungen 0.235 bzw. -0.235 Å bei **A**, 0.079 bzw. -0.093 Å bei **B** und 0.080 bzw. -0.080 Å bei **C**).

Die Tetrakoordination von Li^+ ist in Enolatstrukturen normal [2]. In **1** kommt sie in drei Arten vor. Die um das Zentrum des Käfigs liegenden Atome Li5 , Li6 und Li7 werden ausschließlich von acac-O-Atomen koordiniert, die Atome Li1 , Li2 und Li4 am Ende des Käfigs jeweils von lediglich drei acac-O-Atomen, so daß sie eine freie Koordinationsstelle für das O-Atom eines THF-Lösungsmittelmoleküls haben. Mit Ausnahme der Li1-O(THF) -Bindung, dessen Länge (2.009(7) Å) darauf hinweist, daß Li1 das sterisch unzugänglichste der beteiligten Kationen ist, sind diese terminalen Li-O(neutral)-Bindungen (1.937, 1.945 Å) ähnlich lang wie die verbrückenden Li-O(anionisch)-Bindungen. Zwei acac-O-Atome, ein THF-O-Atom und ein terminales $\text{C(H}_2\text{)}$ -Atom sind an der bemerkenswerten Koordination des Li3 -Atoms beteiligt. Die Bindungen zu den O-Atomen sind dabei vergleichsweise kurz (1.853, 1.915(7) bzw. 1.924(7) Å) und die Li3-C15 -Bindung ist mit 2.429(8) Å geringfügig kürzer als die entsprechende im dimeren Monolithiumdienolat von 2,2,5,6,6-Pentamethylhept-4-en-3-on [5] (2.50 Å), was auf einen geringen Keto-Charakter der C-O-Bindung hinweist. Wie von Schleyer et al. sowohl experimentell [6] als auch theoretisch [7] gezeigt wurde, trägt die Li-C-Bindung bei Dilithiumverbindungen von Keton- α,α' -Dianionen gewöhnlich erheblich stärker zur „Y-Konjugation“ bei.

Die komplexe Natur der Li-O/Li-C-Gerüstbindungen wirkt sich auf die drei koordinativ unterschiedlichen acac-Dianionen aus, was an deren erheblichen Strukturunterschieden gut zu erkennen ist (Abb. 2). So weist das Dianion **B** im Vergleich zu **A**

und C wegen seiner höheren Ladungsdelokalisation eine entscheidend stärker ausgeprägte symmetrische Struktur auf: Beispielsweise unterscheiden sich die C-C-Bindungslängen an den terminalen Methyl- und Methylengruppen nur um 0.029 Å im Vergleich zu 0.126 und 0.161 Å bei A bzw. C. Dieser Befund scheint auf die Solvatation der koordinierten Li^+ -Ionen zurückzuführen zu sein: Die O-Atome von B wechselwirken nur mit solvatisierten Li^+ -Ionen, die von A und C aber sowohl mit solvatisierten als auch mit nichtsolvatisierten. Daß eine zweifache Fehlordnung des Dianions B die offensichtliche fast ideale Symmetrie als Artefakt verursacht, konnten wir ausschließen, da alle sechs H-Atome jedes Anions durch Differenzsynthesen eindeutig lokalisiert und die terminalen CH_3 - und CH_2 -Gruppen so unterschieden werden konnten. Ebenfalls bemerkenswert ist die Unempfindlichkeit der C-O-Bindungslängen (C-O5 1.342, C-O6 1.341 Å) gegenüber dem elektronischen Ungleichgewicht, das von den Li-C(terminal)-Bindungen in C verursacht wird. Da diese O-Atome unterschiedliche Koordinationszahlen aufweisen (vier bzw. fünf), mag dies angesichts deutlich unterschiedlicher Bindungswinkel C14-C11-O5 und C15-C13-O6 (115.1 bzw. 122.6°) Zufall sein.

Wir haben hier gezeigt, daß die Dilithierung einer 1,3-Dicarbonylverbindung zu einem außergewöhnlich komplexen Aggregat aus Kontakt-Ionenpaaren führen kann. Zur Ermittlung von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen wird unser nächstes Ziel die Aufklärung der Struktur eines gemischten Li-Na-Analogons sein, da sich dieses chemisch anders verhält^[8]. Ein weiteres Ziel ist die Untersuchung der Strukturen beider Synthesebausteine in Lösung.

Experimentelles

I: Die Synthese wurde in einem Schlenkrohr unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Acetylaceton (20 mmol) wurde mit LDA (40 mmol; aus *n*-BuLi und Diisopropylamin in Hexan/THF in situ hergestellt) zweifach deprotoniert. Die anfangs gekühlte Lösung wurde zur Vervollständigung der Reaktion zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Blaßgelbe Kristalle von 1 wurden durch Kristallisation aus Hexan/THF (5/1) bei Raumtemperatur erhalten. Ausbeute (ungereinigt): 41 %. Schmp. 106–108 °C. Korrekte C,H,Li,N-Elementaranalyse. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden in einem inerten Öl untersucht und montiert.

Eingegangen am 13. Dezember 1995 [Z 7543]

Stichworte: Enolate · Käfigverbindungen · Lithiumverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] Für typische Beispiele siehe E. M. Kaiser, J. D. Petty, P. L. A. Knutson, *Synthesis* **1977**, 509; T. M. Harris, C. M. Harris, *Org. React.* **1969**, 17, 155; J. S. Hubbard, T. M. Harris, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2566; R. M. Sandifer, A. K. Bhattacharya, T. M. Harris, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2260.
- [2] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1624.
- [3] Kristallstrukturanalyse von 1: $M_r = 1248.7$, monoklin, $C2/c$, $a = 17.846(6)$, $b = 19.945(8)$, $c = 20.167(6)$ Å, $\beta = 94.56(4)^\circ$, $V = 7155(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.159$ g cm⁻³, $F(000) = 2672$, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 0.081$ mm⁻¹. Stoe-Siemens-Diffraktometer, 4686 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$), 160 K, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 (alle unabhängigen Reflexe), anisotrope Verschiebungsparameter, H-Atome isotrop einbezogen: $R = [\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / \sum \{w(F_o^2)^2\}]^{0.5} = 0.2002$, konventioneller R -Wert = 0.0645 (gegen F -Werte für 3254 Reflexe mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$), $S = 1.033$ (gegen F^2 , alle Daten, 434 Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [4] P. G. Williard, G. B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3345; *ibid.* **1986**, 108, 462.
- [5] R. Amstutz, J. D. Dunitz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 434.
- [6] H. Dietrich, W. Mahdi, D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 621.
- [7] A. J. Kos, T. Clark, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 620.
- [8] K. G. Hampton, J. I. Christie, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 3887.

Relative und absolute Konfiguration von Filipin III**

Scott D. Rychnovsky* und Timothy T. Richardson

Filipin gehört zu den natürlich vorkommenden Polyenmakrolid-Antibiotika. Über 200 Verbindungen dieser Art sind bekannt, wobei die meisten von ihnen durch Actinomyceten (Strahlenpilze), die zur Gattung *Streptomyces* gehören, gebildet werden^[1]. Obwohl die Strukturformeln vieler Polyenmakrolide ermittelt wurden, sind vollständige stereochemische Zuordnungen nur in wenigen Fällen erfolgt^[2]. In der Zellbiologie ist Filipin zu einem gängigen Indikator für Cholesterin geworden, und es wurde sogar schon genutzt, um dieses in Zellmembranen quantitativ zu bestimmen^[3]. Der Filipin-Komplex wird auch bei der Erforschung und der klinischen Diagnose der Niemann-Pick-Krankheit Typ C verwendet^[4]. Neuerdings wurde der Nutzen von Filipin zum Nachweis von Cholesterin in Frage gestellt^[5]. Da die Konfiguration von Filipin III bislang unbekannt war, konnte kein genaues Modell für die Wechselwirkung zwischen Cholesterin und Filipin entwickelt werden. Wir berichten hier über die absolute Konfiguration von Filipin III 1 (Schema 1).

