

Derivat **6** nachgewiesen werden können, eine Empfindlichkeit, die ähnlich gut ist wie die vieler anderer instrumenteller Methoden, die teuer sind und eine Spezialausbildung erfordern. Die Empfindlichkeit ist auch ähnlich der anderer Immunoassays, die direkt für chemische Kampfstoffe entwickelt wurden.<sup>[6]</sup> Abhängig von der für die Detektion gewählten Vertrauensgrenze gehen wir davon aus, daß die Derivatisierungs-ELISA-Prozedur die Anwesenheit von MPA in einer geeigneten Feldprobe zuverlässig widerspiegeln wird.

Andere Routinemethoden für die MPA-Analyse arbeiten mit chromatographischen und/oder spektrometrischen Techniken.<sup>[7]</sup> Die meisten dieser Ansätze erfordern ebenfalls eine Derivatisierung und sind darüber hinaus für Tests mit rohen Proben nicht geeignet. Unsere Methode ist billig, empfindlich, einfach, robust und sollte nur ein Minimum an Probenvorbereitung erfordern. Eine Probe von einem vermuteten Kampfstofferstellungs-, -lagerungs- oder -einsatz-Gelände könnte zum Beispiel durch Abklopfen erhalten und mit Dioxan/Wasser extrahiert werden, oder eine gesammelte wäßrige Probe könnte vom Lösungsmittel befreit und wieder gelöst werden. Nach einem einfachen Filtrationsschritt könnte dann das Reagens **5** zugegeben und die Messung durchgeführt werden. Bemerkenswert ist, daß sich auch ein großer molarer Überschuß an **5** relativ zum Antikörper (100fach) nicht negativ auf die Bindung auswirkt. Deswegen sollten keine weiteren Handhabungs- oder Reinigungsschritte notwendig sein. Auch wenn die Technik noch verfeinert werden muß, damit sie für Felduntersuchungen geeignet ist, glauben wir doch, daß sie andere MPA-Nachweismethoden ergänzen kann. Entsprechende Bemühungen und die Übertragung auf andere Verbindungen im Umfeld chemischer Kampfstoffe werden zur Zeit verfolgt.

#### Experimentelles

**6:** Das Reagens **5** (187 mg, 1 mmol) wurde langsam zu einer Lösung von MPA **4** (48 mg, 0,50 mmol) in 1,4-Dioxan/0,5% Wasser (5 mL) gegeben. Schon während der Zugabe bildeten sich Blasen. Die erhaltene Lösung wurde bei Raumtemperatur 1 h gerührt und danach mit Ethylacetat verdünnt (10 mL). Nach Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung (5 mL) wurde die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt, wobei ein gelber Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde blitzchromatographisch gereinigt (95/5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc); dabei resultierte **6** als weißer Feststoff (138 mg, 67%).

Eingegangen am 4. November 1998,  
ergänzte Fassung am 22. Februar 1999 [Z12619]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1793–1795

**Stichwörter:** Analytische Methoden • Chemische Kampfstoffe • Immunoassays • Methylphosphonsäure • Phosphor

- [1] R. M. Black, R. J. Clarke, R. W. Read, M. T. J. Reid, *J. Chromatogr. A* **1994**, *662*, 301–321.
- [2] a) T. Suzuki, H. Morita, K. Ono, K. Maekawa, R. Nagai, Y. Yazaki, *Lancet* **1995**, *345*, 980–981; b) H. Nozaki, N. Aikawa, *Lancet* **1995**, *345*, 1446–1447.
- [3] A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, 3. Aufl., Longhams Green, London, **1970**.
- [4] X. Creary in *Organic Synthesis Collect Vol. VII* (Hrsg.: J. P. Freeman, O. L. Chapman, I. Fleming, A. S. Kende, R. Noyori, G. Saucy, M. F. Semmelhack, R. V. Stevens<sup>†</sup>), Wiley, New York, **1990**, S. 438–443.

- [5] P. Tijssen, *Practice and Theory of Enzyme Immunoassays*, Elsevier, Amsterdam, **1985**.
- [6] D. E. Lenz, A. A. Brimfield, L. A. Cook, *ACS Symp. Ser.* **1997**, *657*, 77–86.
- [7] Einige Beispiele: a) W. D. Vermillion, M. D. Crenshaw, *J. Chromatogr. A* **1997**, *770*, 253–260; b) M. T. Mesilaakso, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 518–522; c) D. K. Rohrbaugh in *Proc. ERDEC Sci. Conf. Chem. Biol. Def. Res.* (Hrsg.: D. A. Berg), National Tech. Info. Service, Springfield, VA, **1996**, S. 543–549; d) W. H. Robins, B. W. Wright, *J. Chromatogr. A* **1994**, *680*, 667–673; e) M. C. Roach, L. W. Ungar, R. N. Zare, L. M. Reimer, D. L. Pompliano, J. W. Frost, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1056–1059; f) A. Verweij, H. L. Boter, C. E. A. M. Degenhardt, *Science* **1979**, *204*, 616–618.
- [8] Kürzlich wurde über einen Sensor berichtet, mit dem Nervengase in Wasser in sehr geringer Konzentration nachgewiesen werden können: A. L. Jenkins, O. M. Uy, G. M. Murray, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 373–378.

#### [Mn(en)]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O: ein Dimetall-Ferrimagnet (*T<sub>c</sub>* = 69 K) aus dreidimensional verknüpften, unvollständigen Kubaneinheiten\*\*

Masaaki Ohba,\* Naoki Usuki, Nobuo Fukita und Hisashi Ōkawa\*

Seit kurzem besteht ein zunehmendes Interesse an geordneten Netzen aus Metallaggregaten.<sup>[1–11]</sup> Eine faszinierende Richtung in diesem Forschungsgebiet sind Magnete auf molekulärer Basis, die spontane Magnetisierung aufweisen. Hexacyanometallat-Ionen [M(CN)<sub>6</sub>]<sup>n-</sup> werden oft als Bausteine für magnetische Dimetallmaterialien verwendet. Zwei Arten von Dimetallverbindingen wurden von [M(CN)<sub>6</sub>]<sup>n-</sup> abgeleitet: 1) Die Berliner-Blau-Familie mit einem einfachen Metallkation<sup>[6]</sup> und 2) komplexe Dimetallverbindingen mit einem Komplexkation wie [Ni(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (L = Ethylenamin-Derivat) oder [M<sup>III</sup>(salen)]<sup>+</sup> (M = Fe, Mn; salen = *N,N'*-Ethylenbis(salicylidenediamino)-Dianion).<sup>[8–10]</sup> Nahezu alle Verbindungen der Berliner-Blau-Familie weisen spontane Magnetisierung auf, und von einigen wurde über hohe Curie-Temperaturen *T<sub>c</sub>* berichtet. Die Struktur-Magnetismus-Korrelation für Berliner-Blau-Verbindungen ist jedoch wegen des Mangels an

[\*] Dr. M. Ohba, Prof. H. Ōkawa, N. Usuki, N. Fukita  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Kyushu University, Hakozaki  
Higashi-ku, Fukuoka 812-8581 (Japan)  
Fax: (+81) 92-642-2607  
E-mail: ohbascc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Area „Metal-assembled Complexes“ (Nr. 09044093) und durch ein Grant-in-Aid for Encouragement of Young Scientists (Nr. 09740494) vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

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

Strukturinformationen noch unklar. Es wurden Dimetall-Komplexverbindungen mit 1-D-Ketten-, 1-D-Strickleiter-, 2-D-Waben- und 2-D-Quadrat-Strukturen erhalten; magnetische Ordnung wurde allerdings nur bei Dimetallverbindungen mit 2-D-Netz beobachtet.<sup>[8]</sup> Über die ersten 3-D-Dimetallverbindungen mit einem kubischen Netz,  $[\text{Ni}(\text{L})_2]_3 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{X}_2$  ( $\text{L}$  = Ethyldiamin, Trimethylendiamin;  $\text{X}$  =  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ),<sup>[9]</sup> wurde kürzlich berichtet. Sie weisen aber aufgrund des Diamagnetismus von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  keine magnetische Ordnung auf. Wir berichten hier über die Dimetallverbindung  $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , deren 3-D-Netz durch  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$ -Brücken aufgebaut wird und die eine magnetische Ordnung ( $T_c = 69$  K) aufweist.

Die Dimetallverbindung  $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erhielt man in Form hellgrüner Kristalle durch Reaktion von  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und Ethyldiamin im molaren Verhältnis 2:3:3 in wässriger Lösung unter Argon. Die Kristallstrukturanalyse<sup>[12]</sup> ergab, daß alle Cyanidgruppen von  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  an der Koordination von benachbarten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen beteiligt sind. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ion, drei halben  $[\text{Mn}(\text{en})]^{2+}$ -Ionen und zwei Wassermolekülen. Die Geometrie um  $\text{Mn}1$  und  $\text{Mn}2$  ist pseudooktaedrisch mit einem en-Chelatliganden und vier Cyanid-Stickstoffatomen von benachbarten  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Einheiten (Abbildung 1). Die Cr-C- und Mn-N-Bindungslängen

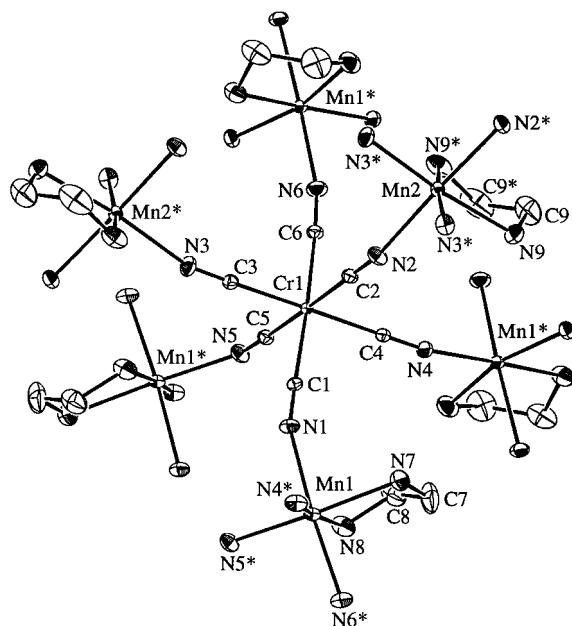


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der siebenkernigen Einheit von  $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}$  wurde weggelassen).

schwanken zwischen 2.065(3) und 2.080(3) Å bzw. zwischen 2.208(3) und 2.287(3) Å. Die Mn-N-C-Bindungswinkel liegen zwischen  $145.7(3)^\circ$  und  $167.4(3)^\circ$ . Im Gitter wird durch die abwechselnde Anordnung von  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ - und  $[\text{Mn}(\text{en})]^{2+}$ -Ionen ein 3-D-Netz gebildet (Abbildung 2). Das Netz besteht aus unvollständigen Kuben mit drei Cr-Atomen, drei Mn1-Atomen und einem Mn2-Atom an den sieben Ecken und acht Cr-CN-Mn-Kanten. Die kürzesten Cr-Mn1-, Cr-Mn2- und Mn1-Mn2-Abstände betragen 5.1553(8), 5.2842(8) bzw.

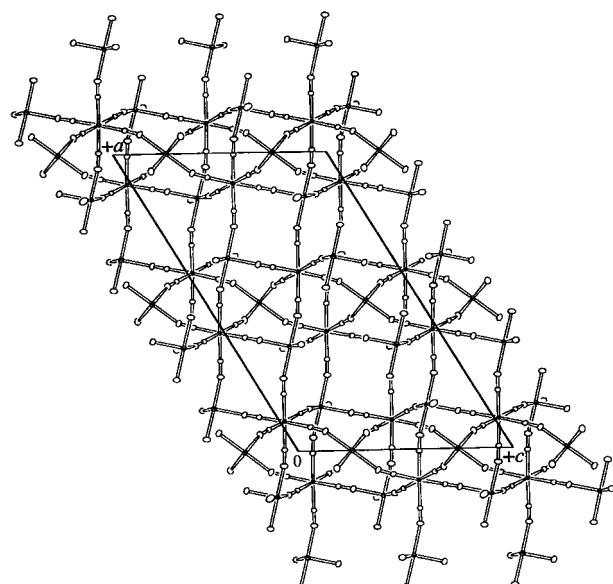


Abbildung 2. Projektion der 3-D-Netzstruktur auf die  $ac$ -Ebene (en und  $\text{H}_2\text{O}$  wurden weggelassen).

6.659(1) Å. Die Kristallwassermoleküle liegen in Hohlräumen des Netzes und bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit den Cyanid-Stickstoffatomen ( $\text{O}(1)-\text{H}(13) \cdots \text{N}(5)$  und  $\text{O}(2)-\text{H}(15) \cdots \text{N}(2)$ ).

Das magnetische Verhalten<sup>[13]</sup> dieser Dimetallverbindung ist in Abbildung 3 anhand der Auftragungen von  $\chi_M T$  gegen  $T$  und von  $\chi_M$  gegen  $T$  gezeigt. Der  $\chi_M T$ -Wert beträgt  $13.08 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  ( $10.23 \mu_B$  pro  $\text{Mn}_3\text{Cr}_2$ ) bei Raumtemperatur und

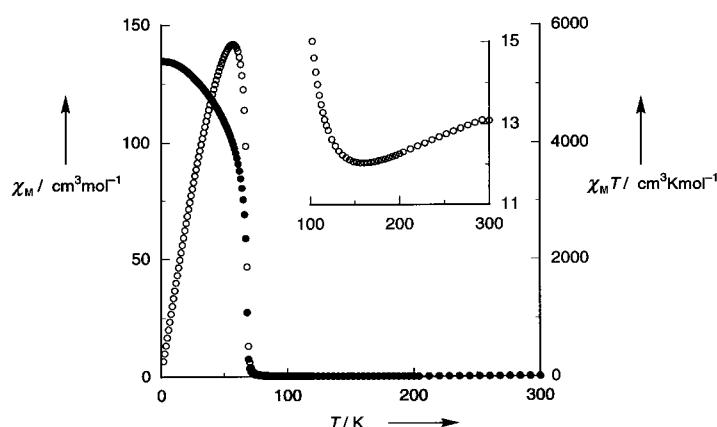


Abbildung 3. Auftragung von  $\chi_M$  (•) und von  $\chi_MT$  (○) gegen  $T$  für  $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Werte bezogen auf eine  $\text{Mn}_3\text{Cr}_2$ -Einheit. Einschub: gedehnter Ausschnitt für den Bereich des Minimums von  $\chi_M T$ .

nimmt mit sinkender Temperatur auf ein Minimum von  $12.04 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  ( $9.82 \mu_B$ ) bei 156 K ab. Bei weiterem Kühlung steigt er auf ein Maximum von  $5671 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  ( $213 \mu_B$ ) bei 50 K und sinkt dann unterhalb dieser Temperatur. Die  $1/\chi_M T$ -Kurve im Bereich von 300 bis 156 K gehorcht dem Curie-Weiss-Gesetz mit einer Weiss-Konstanten von  $-38$  K. Der negative Wert für die Weiss-Konstante weist auf eine intramolekulare antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den benachbarten  $\text{Cr}^{\text{III}}$ - und  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Ionen über die Cyanobrück-

ke hin. Das  $\chi_M T$ -Minimum stimmt mit dem Spin-only-Wert von  $12.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  ( $9.95 \mu_B$ ) für antiferromagnetisch gekoppeltes  $\text{Mn}_3\text{Cr}_2$  ( $S_T = 9/2$ ) überein. Der plötzliche Anstieg von  $\chi_M T$  bei 70 K legt das Einsetzen einer dreidimensionalen magnetischen Ordnung nahe. Das Sinken von  $\chi_M T$  unterhalb von 50 K beruht auf einer Sättigung von  $\chi_M$ .

Tieffeld-Magnetisierungsmessungen mit der Dimetallverbindung bestätigen, daß unterhalb von 69 K eine magnetische Fernordnung unter Bildung eines Ferrimagneten stattfindet (Abbildung 4). Die Magnetisierung  $M$  steigt mit dem ange-

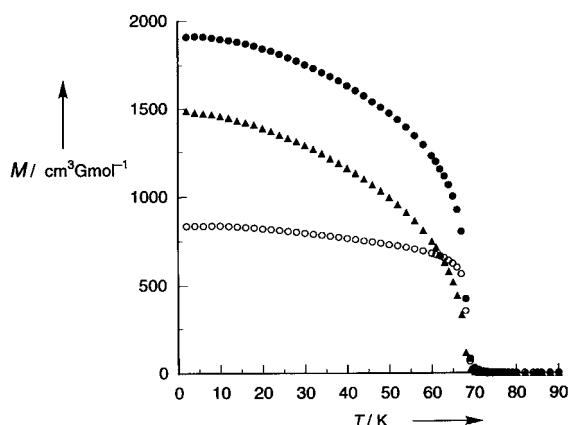


Abbildung 4. Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen  $T$  bei 5 G: Field-cooled- (●), Remnant- (▲) und Zero-field-Magnetisierung (○).

legten Feld deutlich an und ist rasch gesättigt. Die Sättigungsmagnetisierung  $M_S = 8.7 \mu_B$  liegt nahe am erwarteten Wert von  $9 \mu_B$ . Dies bestätigt, daß die benachbarten  $\text{Mn}^{II}$ - und  $\text{Cr}^{III}$ -Zentren antiferromagnetisch gekoppelt sind (Abbildung 5). Die magnetische Hysterese bei 2 K (Abbildung 5,

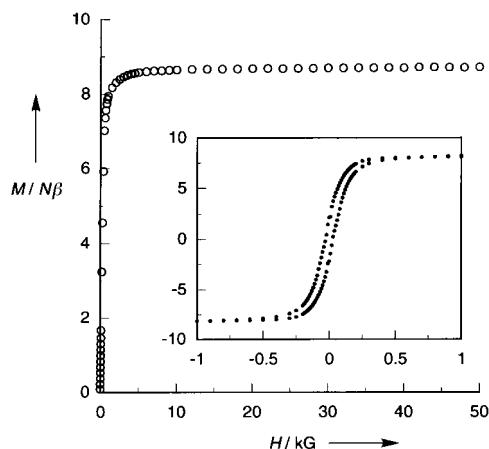


Abbildung 5. Feldabhängigkeit der Magnetisierung  $M/N\beta$  bei 2 K. Einsetz: Hysteresekurve ( $M/N\beta$  gegen  $H$ ) bei 2 K.

Einschub) ist für ein magnetisch weiches Material typisch, es weist eine Restmagnetisierung von  $1.01 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ G mol}^{-1}$  und eine schwache Koerzitivfeldstärke von  $H_c = 28 \text{ G}$  auf.

Es ist darauf hinzuweisen, daß  $[\text{Mn}(\text{en})_3\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  einem Typ der Berliner-Blau-Familie,  $A_3^{II}B^{III}(\text{CN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , ähnelt.<sup>[6, 14]</sup> Wir nehmen an, daß diese Berliner-Blau-Analoga ein entsprechendes 3-D-Netz mit  $\text{A}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ - anstelle von  $[\text{Mn}(\text{en})]^{2+}$ -Einheiten aufweisen.

$[\text{Mn}(\text{en})_3\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ist ein 3-D-Ferrimagnet mit magnetischer Ordnung unterhalb von 69 K. Dies ist unseres Wissens die höchste Temperatur für einen magnetischen Phasenübergang bei den bislang strukturell charakterisierten Magneten auf molekularer Basis.

### Experimentelles

Zu einer Lösung von  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.6 mmol) und en (0.6 mmol) in Wasser (15 mL) gab man eine wäßrige Lösung (10 mL) von  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  (0.4 mmol) unter Ar bei Raumtemperatur und ließ die resultierende gelbe Mischung stehen, bis sich hellgrüne, prismatische Kristalle bildeten. Diese wurden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Alle Syntheseschritte wurden im Dunkeln durchgeführt, um die Zersetzung von  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  zu verhindern. Ausbeute 53 mg, 32 %. Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_{18}\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_4$ : C 25.94, H 3.87, N 30.25, Cr 12.48, Mn 19.78; gef.: C 25.92, H 3.74, N 30.20, Cr 12.19, Mn 19.49; IR:  $\tilde{\nu} = 2152 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

Eingegangen am 2. Dezember 1998 [Z 12742]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1795–1798

**Stichwörter:** Chrom • Magnetische Eigenschaften • Mangan • Netzstrukturen

- [1] O. Kahn, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 179; O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, **1993**; *Proceeding of the Conference on Chemistry & Physics of Molecular-Based Magnetic Materials* (Hrsg.: H. Iwamura, J. S. Miller) in *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 232–233; „Molecular Magnetic Material“: *NATO ASI Ser. Ser. E* **1990**, 198.
- [2] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769; J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201.
- [3] Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 138; O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 782.
- [4] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *22*, 392; A. Caneschi, D. Gatteschi, M. C. Malandri, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4228.
- [5] H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974; H. Okawa, N. Matsumoto, H. Tamaki, M. Ohba, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *233*, 257.
- [6] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahés, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, *378*, 701; O. Kahn, *Nature* **1995**, *378*, 667; S. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science* **1993**, *262*, 1554; M. Verdaguer, *Science* **1996**, *272*, 698; O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, *272*, 49; O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, *272*, 704; W. R. Ently, G. S. Girolani, *Science* **1995**, *268*, 397; V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9213.
- [7] J. Larionova, J. Scanchiz, S. Gohlen, L. Ouahab, O. Kahn, *Chem. Commun.* **1998**, 953; J. Larionova, R. Clérac, J. Scanchiz, O. Kahn, S. Gohlen, L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13088.
- [8] M. Ohba, N. Maruono, H. Okawa, T. Enoki, J. M. Latour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11566; M. Ohba, N. Fukita, H. Okawa, Y. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1011; M. Ohba, N. Fukita, H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1733; M. Ohba, N. Usuki, N. Fukita, H. Okawa, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3349.
- [9] N. Fukita, M. Ohba, H. Okawa, K. Matsuda, H. Iwamura, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 842.
- [10] H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1446; H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 981; H. Miyasaka, N. Matsumoto, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 670; H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 255.
- [11] M. S. El Fallah, E. Rentschler, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*,

- 1947; S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaissermann, F. Bartolome, P. Veillet, M. Verdaguer, *Chem. Commun.* **1996**, 2482; K. V. Langenberg, S. R. Batten, K. J. Berry, D. C. R. Hockless, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5006.
- [12] Kristallstrukturdaten für  $[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bei 298 K: hellgrüne Prismen,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_{18}\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $M_r = 833.37$ , Kristallabmessungen  $0.2 \times 0.2 \times 0.2$  mm, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $Z = 4$ ,  $a = 24.505(7)$ ,  $b = 11.323(4)$ ,  $c = 14.810(4)$  Å,  $\beta = 120.69(2)^\circ$ ,  $V = 3533(1)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.566$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 16.90$  cm $^{-1}$ . Datensammlung: Rigaku-AFC-5S-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å).  $\omega$ - $2\theta$ -Scans,  $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit  $8.0^\circ \text{ min}^{-1}$  (in omega). Die Zellparameter wurden mit 25 Reflexen im  $2\theta$ -Bereich von  $29.07^\circ \leq 2\theta \leq 29.94^\circ$  bestimmt. Während der Datensammlung sanken die Standardintensitäten um 5.5%. Die Intensitätsdaten wurden für die Lorentz-Polarisation, die die  $\psi$ -Scan-Absorption beeinflusst, korrigiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Fourier-Techniken erweitert. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden einbezogen, aber nicht verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.033$  und  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2} = 0.042$  ( $w = 1 / o^2(F_o)$ ) für 3032 Reflexe ( $I > 3.00o(I)$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung (zu den Kristallstrukturuntersuchungen) können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410501 angefordert werden.
- [13] Die magnetischen Messungen wurden zwischen 2 und 300 K mit einem Quantum-Design-MPMS-XL5R-SQUID-Magnetometer durchgeführt. Die Daten wurden um den Beitrag des Probenhalters und des Diamagnetismus, der aus der Pascal-Konstante abgeschätzt wurde, korrigiert.
- [14] E. Reguera, J. F. Bertrán, L Nuñez, *Polyhedron* **1994**, 13, 1619.

## Erste durch Verknüpfung über Bor vermittelte radikalische Cyclisierungen und intramolekulare homolytische Substitutionen an Bor\*\*

Robert A. Batey\* und David V. Smil

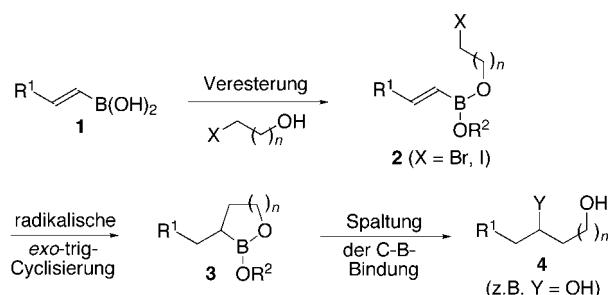
Durch Verknüpfung über Silicium vermittelte radikalische Cyclisierungen, wie sie zuerst von Nishiyama et al.<sup>[1]</sup> sowie Stork et al.<sup>[2]</sup> beschrieben wurden, sind nützliche Verfahren zum Aufbau von C-C-Bindungen. Sie wurden – meist zum Zwecke der Hydroxymethylierung von Allylalkoholen –

[\*] Prof. R. A. Batey, D. V. Smil  
Department of Chemistry, Lash Miller Laboratories  
University of Toronto  
80 St. George Street, Toronto, ON, M5S 3H6 (Kanada)  
Fax: (+1) 416-978-5059  
E-mail: rbatey@alchemy.chem.utoronto.ca

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) und der Provinz Ontario (Graduate Scholarship für D.V.S.) gefördert. Wir danken Dr. A. J. Lough für die Kristallstrukturbestimmungen, Dr. A. B. Young für die Massenspektren, Prof. G. A. Woolley für Computer-Rechenzeit und den Gutachtern für hilfreiche Anregungen.

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

bereits in zahlreichen Synthesen angewendet<sup>[1-3]</sup> und sind Gegenstand nahezu jeder zweiten Veröffentlichung zu durch Verknüpfung über Silicium vermittelten Reaktionen. Der Erfolg vorübergehender Verknüpfungen über Silicium in der Radikalchemie sowie unser aktuelles Bestreben, neue Reaktionen bororganischer Verbindungen zu entwickeln,<sup>[4]</sup> veranlaßten uns, eine analoge Klammerfunktion des Bors in Betracht zu ziehen. Narasaka et al. verwendeten Phenylboronsäure, um bei Diels-Alder-Reaktionen Dien und Dienophil über eine O-B-O-Verknüpfung nahe beieinander zu halten,<sup>[5]</sup> es kam jedoch nicht zur Übertragung dieser Strategie auf Radikalreaktionen. Carboni et al. gelangen sowohl intermolekulare Additionen freier Radikale an Alkenylborane als auch radikalische Cyclisierungen mit letzteren.<sup>[6]</sup> Wir beschreiben nun die ersten durch Verknüpfung über Bor vermittelten radikalischen Cyclisierungen zur Synthese von 1,3-, 1,4- und 1,5-Diolen. Die allgemeine Strategie beinhaltet die Verknüpfung über die kovalente C-B-O-Brücke von Boronsäuren (Schema 1).<sup>[7]</sup> Wir hielten es für möglich, daß



Schema 1. Allgemeine Strategie der durch Verknüpfung über Bor vermittelten radikalischen Cyclisierung der Alkenylboronsäureester **2**.

die einfache Synthese der als Vorstufe benötigten Boronsäuren **1** und Boronsäureester **2** sowie das vielseitige präparative Potential der C-B-Bindung<sup>[8]</sup> in den cyclischen Produkten **3** den Anwendungsbereich von durch Substratverknüpfung vermittelten Radikalreaktionen deutlich erweitern würde.

Die erforderlichen (*E*)-Alkenylboronsäuren **1** wurden in guter Ausbeute durch Hydroborierung der entsprechenden Alkine mit dem Dimethylsulfid-Komplex von Dibromboran<sup>[9]</sup> ( $\text{R}^1 = \text{Alkyl}$ ) oder Brenzcatechinboran<sup>[10]</sup> ( $\text{R}^1 = \text{Aryl}$ ) erhalten. Die Umsetzung von **1** mit 2-Bromethanol, 2-Iodethanol oder 3-Brompropanol in THF in Gegenwart von 4-Å-Molekularsieb (24 h bei Raumtemperatur) lieferte glatt die (*E*)-Alkenylboronsäureester **2**. Diese Vorstufen wurden mit Coreys katalytischem Tributylstannan-Verfahren<sup>[11]</sup> Radikalreaktionsbedingungen unterworfen. 48ständiges Erhitzen von **2a-f** (Substrate mit *n*-Alkyl- oder Arylpubstituenten in der  $\beta$ -Alkenylposition) in THF auf 55 °C in Gegenwart des Radikalstarters 2,2'-Azobis(isobuttersäuremethylester) (DAB)<sup>[12]</sup> lieferte die Boracyclen **3**, die nicht isoliert, sondern sofort mit Trimethylamin-N-oxid (TMANO)<sup>[13]</sup> zu den 1,3- und 1,4-Diolen **4a-f** oxidiert wurden (Tabelle 1). Es entstanden also die Produkte der radikalischen 5- bzw. 6-*exo*-trig-Cyclisierung. Es wurden keine von einer 6- oder 7-*endo*-trig-Cyclisierung herrührenden Verbindungen isoliert oder im Rohprodukt beobachtet; dies spricht für eine *exo*:*endo*-