

eluierte wird. Das erhaltene Aldoladdukt **3** weist spektroskopische und analytische Daten auf, die mit den in Lit. [9] angegebenen identisch sind.

Eingegangen am 29. Dezember 1998 [Z12839]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1769–1771

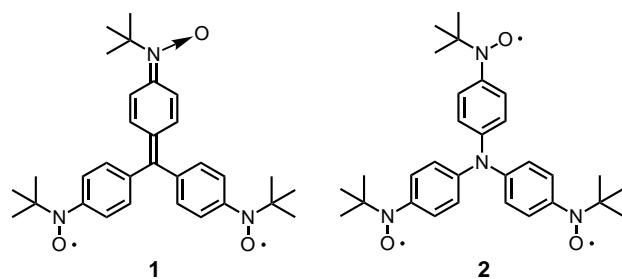
Stichwörter: Aldolreaktionen · C-C-Kupplungen · Enole · Kreuzkupplungen

- [1] a) O. H. House in *Modern Synthetic Reactions* (Hrsg.: R. Breslow), Benjamin, Menlo Park, NJ, USA, **1972**, Kap. 10, zit. Lit.; b) C. H. Heathcock in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**, Kap. 1.5, zit. Lit.; c) C. H. Heathcock in *Modern Synthetic Methods* 1992, Vol. 6 (Hrsg.: R. Scheffold), VHCA, Basel, **1992**, Kap. 1, zit. Lit.
- [2] S. Saito, M. Shiozawa, M. Ito, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 813.
- [3] Allgemeiner Überblick zu sterisch anspruchsvollen Aluminiumreagentien einschließlich ATPH: S. Saito, H. Yamamoto, *Chem. Commun.* **1997**, 1585.
- [4] ATPH wurde wie folgt hergestellt: Zu einer Lösung von 2,6-Diphenylphenol (3 Äquiv.) in Toluol wurde bei Raumtemperatur unter Argon eine 1M Lösung von Me_3Al (1 Äquiv.) in Hexan gegeben. Die entstandene blaßgelbe Lösung wurde 30 min bei dieser Temperatur gerührt und ohne weitere Reinigung eingesetzt. a) S. Saito, M. Ito, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 611; b) T. Ooi, K. Hokke, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1181; c) K. Maruoka, M. Ito, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9091; d) K. Maruoka, S. Saito, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1165; e) K. Maruoka, H. Imoto, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12115; f) K. Maruoka, H. Imoto, S. Saito, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4131.
- [5] Mit Ausnahme unseres Falles werden ausgedehnte Esterdienolate ausschließlich α -funktionalisiert: a) D. Caine in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, Kap. 1.1, zit. Lit.; b) S. Saito, H. Yamamoto, *Chem. Eur. J.*, im Druck.
- [6] Herstellung von **5**: a) H. O. House, V. K. Jones, G. A. Frank, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3327. Die hochkonjugierten Ester **8–11** wurden nach bekannten Verfahren, einschließlich einer abschließenden Horner-Emmons-Olefinierung mit Diethylphosphonessäureethylester (-methylester für **8**), hergestellt; b) M. Bellassoued, A. Majidi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2517.
- [7] a) P. Wipf, P. D. G. Coish, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5073; b) B. H. Lipshutz, C. Lindsley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4555; c) J. Thibonnet, M. Abarbi, J. L. Parrain, A. Duchêne, *Synlett* **1997**, 771; d) D. Boschelli, T. Takemasa, Y. Nishitani, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5239.
- [8] Es gibt viele Beispiele für δ -Hydroxy- α,β -ungesättigte Ester und entsprechende Einheiten, die bei der Synthese bedeutender Naturstoffe eine Rolle spielen: a) X. Fan, G. R. Flentke, D. H. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8893; b) T. I. Richardson, S. D. Rychновsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12360; c) A. B. Smith III, G. R. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13095; d) C. S. Poss, S. D. Rychновsky, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3360; e) G. E. Keck, J. A. Murry, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6606; f) K. C. Nicolaou, T. K. Chakraborty, Y. Ogawa, R. A. Daines, N. S. Simpkins, G. T. Furst, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4660; g) K. C. Nicolaou, R. A. Daines, T. K. Chakraborty, Y. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4685.
- [9] P. R. Johnson, J. D. White, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4424.

Ein Triphenylaminderivat mit drei *p*-(*N*-*tert*-Butyl-*N*-oxylamino)phenylradikalgruppen im Dublett-Grundzustand**

Tetsuji Itoh, Kenji Matsuda und Hiizu Iwamura*

Intramolekulare ferromagnetische Wechselwirkungen von Elektronenspins in Polyyradikalen sind zur Zeit im Zusammenhang mit dem Aufbau molekularer Ferromagneten interessant.^[1] Wir berichteten bereits über die Oxidation von Tris[*p*-(*N*-*tert*-butyl-*N*-hydroxyamino)phenyl]methan mit Silber(I)-oxid zum chinoiden Diradikal **1**, das einen stabilen Triplett-Grundzustand aufweist.^[2] Der formale Austausch des zentralen Kohlenstoffatoms von **1** durch ein Stickstoffatom führt zu Tris[*p*-(*N*-*tert*-butyl-*N*-oxylamino)phenyl]amin **2**,



dessen chinoide Form ein Zwitterion ist. HMO-Rechnungen ergaben, daß Tris(*p*-methylenephenyl)methan, eine Modellverbindung für **1**, zwei entartete SOMOs ähnlich denen von Trimethylenmethan (TMM) aufweist.^[3] Da das entsprechende Amin ein π -Elektron mehr als das Methanderivat hat, ist es isoelektronisch mit dem Radikal anion des Methanderivats und liegt als Monoradikal im Dublett-Grundzustand vor. Wir berichten hier über die Synthese, die Struktur und die magnetischen Eigenschaften von **2**.

Das Triradikal **2** wurde durch Oxidation von Tris[*p*-(*N*-*tert*-butyl-*N*-hydroxyamino)phenyl]amin mit Ag_2O erhalten. Ein Einkristall für die Kristallstrukturanalyse bildete sich beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels aus einer Lösung von **2** in *n*-Heptan/Dichlormethan.^[4] Bei dem Molekül

[*] Prof. Dr. H. Iwamura,^[+] Dr. T. Itoh, Dr. K. Matsuda
Institute for Fundamental Research in Organic Chemistry
Kyushu University
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka, 812-8581 (Japan)

[+] Derzeitige Adresse:
National Institution for Academic Degrees
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-0026 (Japan)
Fax: (+81) 45-923-0258
E-mail: iwamura@niad.titech.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid for COE Research „Design and Control of Advanced Molecular Assembly Systems“ (Nr. 08CE2005) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert. Wir danken Prof. K. Hori, Yamaguchi University, für die hilfreiche Zusammenarbeit bei den Berechnungen zu dieser Arbeit. T.I. dankt der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (JSPS) für ein Postdoc-Stipendium.

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

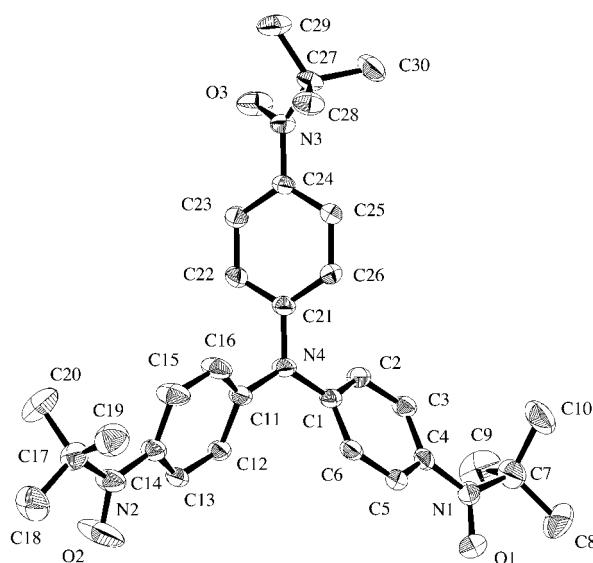


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **2** mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeitsniveau). Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: N4-C1 1.412(4), N4-C11 1.421(4), N4-C21 1.428(4), N1-O1 1.291(3), N2-O2 1.285(4) N3-O3 1.294(3), N1-C4 1.417(4), N2-C14 1.414(4), N3-C24 1.413(4); C1-N4-C11 122.1(2), C1-N4-C21 118.9(2), C11-N4-C21 118.7(2), O1-N1-C4 116.9(2), O2-N2-C14 116.9(3), O3-N3-C24 116.6(2).

verläuft keine dreizählig Achse durch das zentrale Stickstoffzentrum (Abbildung 1). Die *p*-Phenylenringe sind um 29.8° , 34.3° und 57.3° aus der Ebene gekippt, in der die Atome C1, C11 und C21 liegen. Die intramolekularen Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der Oxyaminogruppen betragen 9.73 (O1-O2), 11.30 (O2-O3) und 11.41 \AA (O3-O1), während der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen O1 und O2' von benachbarten Molekülen 4.84 \AA beträgt.^[4, 5]

Zwischen 8.5 und 300 K wurden X-Band-ESR-Spektren von **2** in entgastem 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) gemessen. Bei 300 K zeigt das ESR-Spektrum ein Septett bei $g = 2.006$, dessen Linien im Intensitätsverhältnis 1:3:6:7:6:3:1 ($|a_N| = 4.06 \text{ G}$) auftreten, was der Hyperfeinkopplung mit drei äquivalenten Stickstoffkernen entspricht (Abbildung 2). Dies deutet darauf hin, daß die Austauschwechselwirkung viel größer als die Hyperfeinwechselwirkung ist ($|J| \gg |a_N|$).

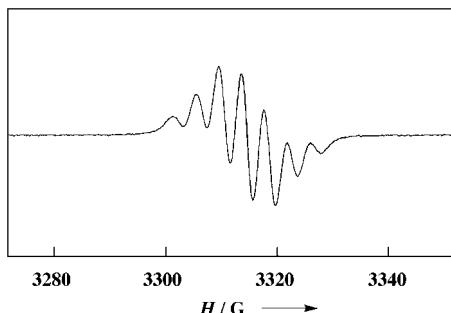


Abbildung 2. X-Band-ESR-Spektrum von **2** (10 mm in MTHF) bei 300 K (9.327 GHz).

In eingefrorener Lösung gab **2** einen großen Hauptpeak mit einer sehr schwachen äußeren Schulter im Bereich von $g = 2$, aber kein Signal, das Übergänge von $\Delta m_s = 2$ oder 3

zugeordnet werden könnte. Im Temperaturbereich von 8.5 bis 100 K verringerte sich die Intensität des Hauptpeaks mit dem Anstieg der Temperatur, was in guter Übereinstimmung mit dem Curie-Gesetz steht und einem Quartett-Grundzustand von **2** nicht widerspricht. Jedoch kann nicht eindeutig entschieden werden, ob es sich um einen Quartett-, einen Dublett- oder einen entarteten Dublett/Quartett-Grundzustand handelt.

Abbildung 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der molaren paramagnetischen Suszeptibilität (χ_{mol}) von **2** bei 500 G als Auftragung von $\chi_{\text{mol}} T$ gegen T . Die beobachteten $\chi_{\text{mol}} T$ -Werte

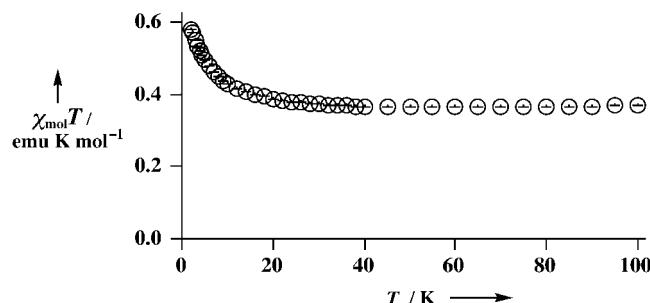


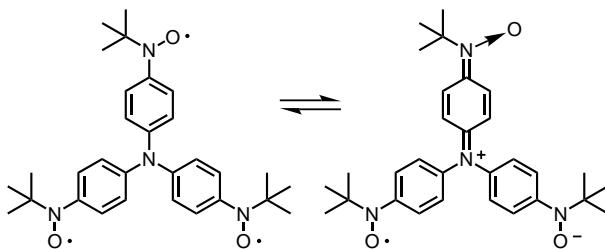
Abbildung 3. Auftragung von $\chi_{\text{mol}} T$ gegen T für **2** bei 500 G.

bleiben im Bereich von 100 bis 20 K annähernd konstant und stehen in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert ($0.375 \text{ emu K mol}^{-1}$), der für eine Gruppe einzelner, isolierter Spins erwartet wird. Mit der Verringerung der Temperatur unter 20 K steigen die $\chi_{\text{mol}} T$ -Werte kontinuierlich auf einen Wert von $0.58 \text{ emu K mol}^{-1}$ bei 2 K.

Ein weiterer Beweis für die Spinnmultiplizität von **2** im Grundzustand wurde durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität verdünnter Proben (5%) von **2** in Polyvinylchlorid erhalten, bei denen intermolekulare Kopplungen weitgehend unterdrückt werden. Unter diesen Bedingungen konnte der kontinuierliche Anstieg der $\chi_{\text{mol}} T$ -Werte unterhalb von 20 K nicht beobachtet werden, was darauf hinweist, daß keine intramolekularen magnetischen Wechselwirkungen auftreten, die den Quartett-Zustand bei dieser tiefen Temperatur populieren. Folglich muß der Grundzustand ein Dublett-Zustand sein.^[6] Der Energieunterschied zwischen dem Dublett- und dem Quartett-Zustand wurde zu $> 100 \text{ K}$ ($> 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) bestimmt.

Ab-initio-MO-Rechnungen auf dem B3LYP/6-31G-Niveau wurden an strukturoptimierten Modellen durchgeführt, bei denen alle drei *N-tert*-Butylgruppen von **2** durch Methylgruppen ersetzt worden waren. Der Dublett-Zustand ist demnach um 84 kcal mol^{-1} stabiler als der Quartett-Zustand. Während das zentrale Amin-Stickstoffatom in beiden Zuständen keine hohen Nettospindichten aufweist (Mulliken-Spindichte 0.0093 bzw. 0.0314 für den Dublett- bzw. Quartett-Zustand), besitzt es im Dublett-Grundzustand hohe α - und β -Spindichten im 100. magnetischen Orbital bzw. im 99. doppelt besetzten MO. Dies zeigt, daß ein Superaustausch-Mechanismus über die Elektronen des freien Elektronenpaares am zentralen Stickstoffatom wirksam ist, bei dem zwei Spins des Oxyaminoradikals antiferromagnetisch gekoppelt sind und ein Spin erhalten bleibt. Ein Superaustausch-Mechanismus

wurde bei organischen Dicarbenen angeführt,^[7] jedoch gibt es keine Beispiele, in denen die Wechselwirkung so stark wie im Fall von **2** ist. Der Anteil der chinoiden Struktur von **2** am Gleichgewicht in Schema 1 wird demzufolge als sehr gering eingeschätzt.^[8]



Schema 1. Gleichgewicht zwischen der Triradikal- und der zwitterionischen Struktur von **2**.

Der Dublett-Grundzustand des Triphenylamins **2**, das drei *N*-*tert*-Butyl-*N*-oxylaminogruppen in den *para*-Positionen aufweist, deutet darauf hin, daß nicht nur die Topologie, sondern auch die Zahl der π -Elektronen bei der Entwicklung von ferromagnetisch koppelnden Systemen für molekulare Magnete wichtig ist.^[1]

Experimentelles

Tris[*p*-(*N*-*tert*-butyl-*N*-hydroxyamino)phenyl]amin: Zu einer Lösung von Tris(*p*-bromphenyl)amin (2.0 g, 4.15 mmol) in THF (40 mL) wurde *tert*-Butyllithium (1.6 M Lösung in Pentan, 18.2 mL) bei -78°C gegeben. Die Mischung wurde in 10 min auf 0°C erwärmt und dann wieder auf -78°C abgekühlt. Danach wurde 2,2-Dimethylnitrosoethan (1.45 g, 16.6 mmol) zugegeben, die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Es wurden eine gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung und Diethyl-ether zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels unter verminderndem Druck wurde der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen und lieferte Tris[*p*-(*N*-*tert*-butyl-*N*-hydroxyamino)phenyl]amin (0.77 g, 37 %) als weißes Pulver. Schmp. 153°C (Zersetzung); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 8.20$ (s, 3 H), 7.92 (d, $J = 8.57$ Hz, 6 H), 6.84 (d, $J = 8.57$ Hz, 6 H), 1.06 (s, 27 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 145.34$, 143.74, 125.29, 122.23, 59.19, 25.99; FAB-MS: ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_3$: 506.3257, gef.: 506.3256.

2: Zu einer Lösung von Tris[*p*-(*N*-*tert*-butyl-*N*-hydroxyamino)phenyl]amin (100 mg, 0.20 mmol) in Dichlormethan (30 mL) wurde frisch hergestelltes Ag_2O im Überschuß (ca. 300 mg) gegeben. Die Mischung wurde 2 h gerührt und danach filtriert. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter verminderndem Druck bei Raumtemperatur entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit Dichlormethan als Elutionsmittel gereinigt und aus *n*-Heptan/Dichlormethan (2/1) umkristallisiert. Es wurden dunkelviolette Kristalle erhalten (86 mg, 87 %). Schmp. $190\text{--}192^{\circ}\text{C}$; FAB-MS: m/z : 503 [M^+]; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_3$: C 71.54, H 7.80 N 11.12; gef.: C 71.44, H 7.79, N 11.08.

Magnetische Messungen: Feine Kristalle oder Proben auf einem Polymerfilm wurden in einer Kapsel montiert (Japanische Pharmakopöe Nr. 5, $\varnothing 4.5 \times 11$ mm) und an einem Quantum-Design-MPMS-5S-SQUID-Suszeptometer bei 500 G gemessen. Diamagnetische Korrekturen wurden mit Pascal-Konstanten durchgeführt.

Eingegangen am 15. April 1998 [Z11739]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1791–1793

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Isoelektronische Verbindungen • Magnetische Eigenschaften • Radikale • Superaustausch-Mechanismus

- [1] Übersichtsartikel: a) H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 179–253; b) D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 88–94; c) H. Iwamura, N. Koga, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 346–351; d) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399–432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385–415; e) A. Rajac, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871–893; f) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**; g) O. Kahn, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 179–259; h) K. S. Murray, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 261–358.
- [2] D. C. Oniciu, K. Matsuda, H. Iwamura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 907–913.
- [3] Beispiele: a) D. Feller, W. T. Borden, E. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 2256–2259; b) D. R. Yarkony, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3754–3758; c) R. J. Crawford, D. M. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2589–2590; d) H. H. Greenwood, *Trans. Faraday Soc.* **1952**, *48*, 677–679; e) H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 265–274.
- [4] Kristallstrukturdaten von **2**: $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_3$, $M_r = 503.66$, monoklin, Raumgruppe *Cc*, $a = 13.11(1)$, $b = 23.081(5)$, $c = 10.410(2)$ Å, $\beta = 116.80(5)^{\circ}$, $V = 2810(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.190$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.77$ cm $^{-1}$. Die Daten wurden mit einem Rigaku-RAXIS-IV-Imaging-Plate-Area-Detektor bei -100°C mit MoK α -Strahlung (Graphit-monochromator; $\lambda = 0.71071$ Å) gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit $R = 0.039$, $R_w = 0.054$ für 2461 beobachtete Reflexe ($I > 3.00\sigma(I)$) und 335 Parameter verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101263“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [5] Symmetrieroberoper: $x, -y, 1/2 + z$.
- [6] Der Ursprung der ferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Molekülen im Kristall liegt vermutlich bei O1-C12' und O3-C25' (3.272(4) bzw. 3.131(3) Å) entlang der Kette aus den in Richtung der *c*-Achse angeordneten Molekülen.
- [7] T. Nakamura, T. Momose, T. Shida, K. Sato, S. Nakazawa, T. Kinoshita, T. Takui, K. Itoh, T. Okuno, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8684–8697; K. Matsuda, T. Yamagata, T. Seto, H. Iwamura, K. Hori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8058–8064.
- [8] Das Triradikal **2** zeigt eine charakteristische breite Bande zwischen 450 und 800 nm ($\lambda_{\text{max}} = 534$ nm, $\epsilon = 5500$ M $^{-1}$ cm $^{-1}$). Sein Absorptionskoeffizient ist im Vergleich mit dem des chinoiden Systems **1** ($\lambda_{\text{max}} = 554$ nm, $\epsilon = 20400$ M $^{-1}$ cm $^{-1}$)^[2] jedoch recht klein. Aus der Kristallstruktur wird ersichtlich, daß die *p*-Phenylenringe eine leichte Tendenz aufweisen, eine chinoide Struktur anzunehmen, und es gibt Anzeichen für eine Verkürzung der Bindungen zwischen den Aminoxy-Stickstoffatomen und den Benzolringen (1.43–1.45 Å ist typisch für Phenylaminoxygruppen).^[9, 10] Im Vergleich mit der analogen Kohlenstoffverbindung **1**, bei der zwei *p*-Phenylenringe die für chinoide Systeme typischen Bindungslängenänderungen von 0.05 Å aufweisen, sind diese bei **2** kleiner als 0.02 Å. Die Diederwinkel zwischen den Benzolringen und der Bindungsebene des zentralen trigonal umgebenen Stickstoffatoms sind für eine chinoide Struktur etwas größer.
- [9] a) F. Kanno, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 847–850; b) F. Kanno, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13267–13272.
- [10] A. W. Hanson, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 32–34.