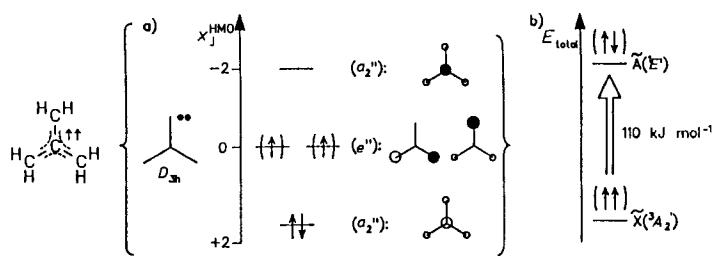


Das Triplett-Diradikal Tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-oxo-phenylen)methan: Struktur im Kristall sowie Spin- und Ladungsverteilung **

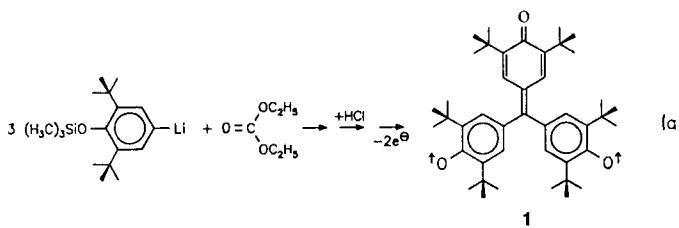
Von Hans Bock*, Andreas John, Zdenek Havlas und Jan W. Bats

Gewidmet Professor Rudolf Zahrodník

Trimethylenmethan lässt sich durch γ -Bestrahlung eines Methylencyclopropan-Einkristalles bei 77 K in diesem erzeugen und ist nach ESR-spektroskopischen Untersuchungen ein axialsymmetrisches Triplett-Diradikal^[1a]. Dies wird vereinfachend auf sein alternierendes π -System von D_{3h} -Symmetrie mit zwei entarteten e'' -Molekülorbitalen zurückgeführt^[1b], welche entsprechend dem Pauli-Prinzip mit jeweils einem Elektron gleichen Spins besetzt sind (Schema 1 a). Die Energiedifferenz zwischen dem Triplett-Grundzustand $\tilde{X}(^3A_2)$ und dem ersten angeregten Singulett-Zustand $\tilde{A}(^1E')$ beträgt nach ab-initio-GVB/Cl-Berechnungen 110 kJ mol⁻¹^[1c] (Schema 1 b).



Zahlreiche paramagnetische Verbindungen gleichen Strukturtyps sind ESR/ENDOR-spektroskopisch (ESR = Elektronenspinresonanz, ENDOR = Elektron-Kern-Dopplersonanz) charakterisiert worden^[2a], darunter die tief-violette Titelverbindung, das sogenannte Yang-Diradikal **1**^[2b, c]. Es ist in dreistufiger Synthese aus 2,6-Di-*tert*-butyl-4-lithiophenoxy(trimethyl)silan und Diethylcarbonat^[2d, 5a] zugänglich [Gl. (a)].



[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. A. John
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50

Dr. Z. Havlas
Institut für Organische Chemie und Biochemie der
Tschechischen Akademie der Wissenschaften,
Prag (Tschechische Republik)

Dr. J. W. Bats
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt

[**] Strukturen ladungsgestörter und räumlich überfüllter Moleküle, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 24. Mitteilung: H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Zweielektronen/Bindungsstrich-Formeln wie in 1 geben weder die Struktur noch die Eigenschaften von Triplett-Diradikalen, die wegen ihres möglichen Ferromagnetismus von aktuellem Interesse sind^[3], korrekt wieder. Wir berichten hier über die erste^[4] Einkristallstrukturanalyse einer solchen Verbindung^[5b] (Abb. 1) und über die Berechnung seiner unterschiedlichen Spin- und Ladungsverteilungen (Schema 2)^[7].

Das Triplett-Diradikal **1** weist nach der Strukturbestimmung (Abb. 1) und im Gegensatz zur irreführenden Valenzstrichformel in Gleichung (a) angenähert D_3 -Symmetrie auf: Sterische Wechselwirkung der *ortho*-Wasserstoff-Substituenten (kürzester Abstand $H \cdots H$ 235 pm) verdrillt die Sechsringe gleichsinnig um 31, 31 und 34° aus der zentralen C_4 -Trimethylenmethan-Ebene. In dieser betragen die Winkel

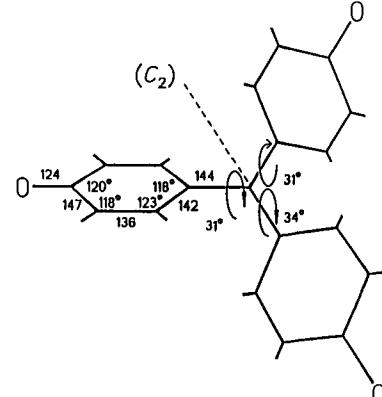
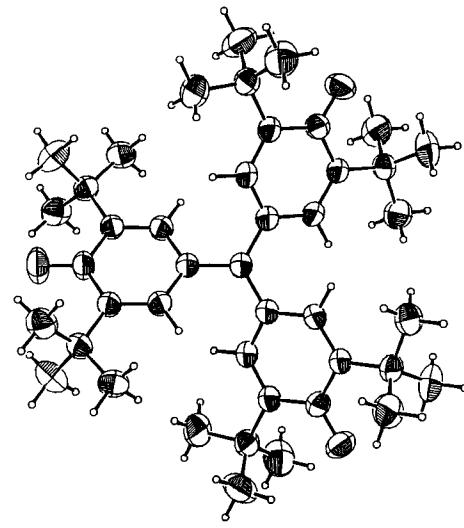


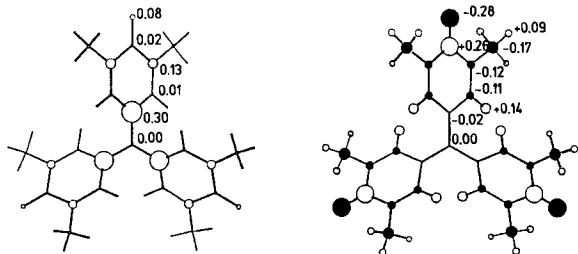
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Oben: Aufsicht in x-Richtung (50% thermische Ellipsoide); unten: Molekülgerüst (ohne *tert*-Butyl-Substituenten) mit zweizähliger Achse C_2 und wesentlichen mittleren Bindungslängen [pm] und -winkeln (Standardabweichungen ± 1 pm bzw. $\pm 0.5^\circ$).

um das C-Zentrum 120° und die CC-Abstände jeweils 144 pm. Die Sechsringe sind mit alternierenden CC-Bindungslängen von 142, 136 und 147 pm und Innenwinkeln von 118, 123, 118 und 120° erheblich chinoid verzerrt. Die mittleren CO-Abstände von 124 pm übertreffen die elektronenreicher Chinone^[6] und nähern sich denen des Fluorenon-Radikalanion-Dimers von 128 pm^[6]; die Sauerstoffzentren sollten daher partiell negativ geladen sein. Darüber hinaus verdeutlicht die Struktur des Diradikals **1** im Triplett-Grundzustand die abschirmende und kinetisch stabilisierende Umhüllung durch die sechs *tert*-Butyl-Substituenten (Abb. 1). Die Struktur von **1** ähnelt der des Diphenylen-Mo-

noradikals Galvinoxyl $[\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_5/\text{Bu}_2\text{O})_2]^{\bullet+}$ ^[18], lediglich der Phenyl-Verdrillungswinkel ist mit 12° hier geringer. Im Kristallgitter liegen die einzelnen Triplett-Diradikale infolge Einlagerung des Lösungsmittels Hexan in die Zwischenräume bei der Kristallisation^[5a] isoliert vor^[5b].

Von den Strukturparametern (Abb. 1) ausgehend haben wir, teils unter zusätzlicher Geometrieoptimierung, AM1/Cl-Berechnungen durchgeführt^[17]. Die (6×6) Cl-Wellenfunktion aus 225 Konfigurationen reproduziert die Propeller-Struktur von **1** auch in Details wie den unterschiedlichen Bindungslängen und den Innenwinkeln der Sechsringe^[17]. Der erste angeregte Singulett-Zustand $\tilde{\Lambda}(^1\text{B})$, welcher bedingt durch Senkrechtkstellung ($\omega = 90^\circ$) eines Ringes nur C_{2v} -Symmetrie aufweist, liegt nach den AM1/Cl-Bildungsenthalpien $36 \text{ kJ mol}^{-1} = 0.37 \text{ eV}$ über dem Triplett-Grundzustand $\tilde{\chi}(^3\text{B})$ des C_3 -symmetrischen Triplett-Diradikals. Dieses Ergebnis stimmt mit den ESR/ENDOR-Meßergebnissen^[2a-c] überein und legt nahe, auch Spin- und Ladungsverteilung zu berechnen, die definitionsgemäß^[19] verschiedene Eigenschaften der gemeinsamen Elektronenhülle repräsentieren und daher weder gleich noch einander direkt proportional sind^[10].

Bei den für das neutrale Triplett-Diradikal näherungsweise berechneten Spin- und Ladungsverteilungen (Schema 2) überrascht das Ausmaß der Unterschiede: Nahezu die Hälf-



Schema 2. Spindichten $\rho_{\mu, \nu}^{\text{AM1/Cl}}$ (links) und Ladungsordnungen $q_{\mu}^{\text{AM1/Cl}}$ (rechts) von **1**.

te des Spins der beiden ungepaarten Elektronen wird an den äußeren Zentren der Trimethylenmethan-Gruppierung (vgl. Schema 1) erwartet, während deren Ladungsordnungen vernachlässigbar kleine Beträge aufweisen sollten. Das verknüpfende Kohlenstoffzentrum liegt infolge Symmetrienerniedrigung $D_{3h} \rightarrow D_3$ nicht mehr in einer (Null-)Spin-Knotenfläche (vgl. Schema 1) und weist nach den ESR/ENDOR-Meßergebnissen^[2a-c] eine ^{13}C -Kopplung von -0.86 mT auf. Ausgehend von den für die Nachbarzentren berechneten und bezüglich der Anzahl ungepaarter Elektronen normalisierten AM1/Cl-Spindichten^[17] (Schema 2 links: $\rho_c = 0.30$) wird in zufriedenstellender Übereinstimmung nach der Karplus/Fraenkel-Gleichung^[2a] $a_{13\text{C}} = |Q|\rho_c + \sum |Q_{cc'}|\rho_{c'} = [0 + 3 \times (-0.14) \times 0.3]/2 = -0.63 \text{ mT}$ abgeschätzt.

Die Ladungsordnungen (Schema 2 rechts) zeigen entsprechend den effektiven Kernladungen polarisierte Carbonylgruppen mit partiell negativer Ladung an den Sauerstoff- und partiell positiver Ladung an den Kohlenstoffzentren sowie negativ geladene *ortho*- und *meta*-Ringzentren, welche zum Teil die Elektronendonatorwirkung der *tert*-Butyl-Substituenten widerspiegeln.

Strukturbestimmungen der zu Unrecht oft als „exotisch“ eingestuften Diradikale^[4] liefern somit insbesondere bei lokaler Gitterpackung ohne intermolekulare Kontakte^[5b] interessante Informationen über das paramagnetische Einzelmolekül, welche die ESR/ENDOR-Messungen in Lösung oder in Tieftemperatur-Gläsern^[2a-c] ergänzen und als Ausgangspunkt für quantenchemische Berechnungen dienen

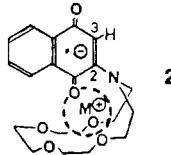
können. Aus diesen Gründen sind weitere Strukturuntersuchungen bekannter Diradikale mit Triplett-Grundzustand wünschenswert, für die sich beispielsweise das sterisch weniger abgeschirmte 6-Chlor-2,4-bis(*N,N*-diphenylhydrazyl)-1,3,5-benzoltricarbonitril anbietet, von dem dunkelgrüne Einkristalle mit metallischem Glanz gezüchtet werden können^[11].

Eingegangen am 27. August 1992 [Z 5540]

- [1] a) O. Claesson, A. Lund, T. Gillbro, T. Ichikawa, O. Edlund, H. Yoshida, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 1463, zit. Lit.; b) E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**; c) J. H. Davis, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4242, zit. Lit.; d) vgl. hierzu auch R. Zahradník, J. Fabian, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 693-710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 677-694.
- [2] a) Vgl. beispielsweise H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH Publishers, New York, **1988**, S. 253-277; b) N. C. Yang, A. J. Castro, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6208; vgl. auch D. Kearns, S. Ehrenson, *ibid.* **1962**, *84*, 739; c) ESR/ENDOR: H. van Willingen, B. Kirste, H. Kurreck, M. Plato, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 759, zit. Lit.; vgl. auch [2a] sowie K. Mukai, K. Ishizuka, M. Nakahara, Y. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3363; d) W. Harrer, H. Kurreck, J. Reusch, W. Gierke, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 625.
- [3] Vgl. z.B. a) L. Y. Chiang, R. B. Upasani, H. S. Shen, S. P. Goshorn, C. H. Lee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 959; b) J. R. Morton, K. F. Preston, Y. Le Page, A. J. Williams, M. D. Ward, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2222.
- [4] Eine CAS-on-line-Recherche unter den Stichworten „biradical/diradical“ und „crystal structure“ ergab 32 Literaturstellen, davon keine für ein Diradikal mit Triplett-Grundzustand. Beispiele für neuere Kristallstrukturen von Diradikalen mit $S = 0$ (und gegebenenfalls temperaturabhängiger Beimischung von $S = 1$) sind: Achtfach *tert*-butyl-substituiertes 2,5-Dihydro-2,5-di(4-oxo-cyclohexadienyliden)-3,6-di(4-hydroxyphenyl)thieno-[3,2-*b*]thiophen (T. Sugimoto, M. Sakaguchi, H. Ando, T. Tanaka, Z. Yoshida, J. Yamauchi, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1893), Bis(1,3,2,4,6-thiaphosphatiazinyl)-1,4-phenylen (K. Bestari, G. Ferguson, J. F. Gallagher, R. T. Oakley, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 442; vgl. auch *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1729). Auch für Chichibains und Thieles Diradikale ist ein Singulett-Grundzustand nachgewiesen worden (L. K. Montgomery, J. C. Huffmann, E. A. Jurczak, M. P. Grendze, *ibid.* **1986**, *108*, 6004). Für den Komplex $[\text{Fe}^{2+}(\text{mesitylen})_2][\text{C}_3(\text{C}(\text{CN}))_3]^2$ mit zwei Hexacyan-[3]radikal-Anionen belegen Festkörper-ESR-Spektren einen Triplett-Grundzustand [3b].
- [5] a) Darstellung von **1** (nach [2d]): Umsetzung des trimethylsilylgeschützten 2,6-Di-*tert*-butyl-4-bromphenols mit *n*-Butyllithium und Diethylcarbonat in *n*-Hexan unter Zusatz von Tetramethylthylethyleniamin (TMEDA). Hydrolyse mit wässriger Salzsäure in Methanol und Oxidation des isolierten Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-3,5-di-*tert*-butyl-4-oxo-phenylmethans mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in entgastem Wasser/Benzol-Gemisch. Die organische Phase liefert beim Abziehen des Benzols ein violettes Pulver. Kristallzüchtung durch langsames Eindunsten der grünen *n*-Hexan-Lösung ergibt nach 2 d tiefviolette Rhomben. Aufgelöst in Toluol werden bei Raumtemperatur als ESR-Daten $g = 2.0046$ und $a_{11} = 0.087 \text{ mT}$ für das Septett der sechs *ortho*-Ringwasserstoffe gemessen; die Signalintensitäten liefern keinen Hinweis auf das bei einer Monoradikal-Verunreinigung zu erwartende zusätzliche Quintett. b) Kristallstrukturanalyse ($\text{C}_{43}\text{H}_{60}\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$), $M_r = 711.13 \text{ g mol}^{-1}$, $a = 1150.4(5)$, $b = 1770.0(9)$, $c = 2253.0(2) \text{ pm}$, $\beta = 100.62(2)^\circ$, $V = 4509(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$ (298 K), $Z = 4$, $\rho_{\text{per.}} = 1.047 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}}) = 9.4 \text{ cm}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15 Int. Tab.), Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, 7055 Reflexe im Bereich $2^\circ < 2\theta < 120^\circ$, davon 3266 unabhängige mit $I > 0$, Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXS), $N = 3266$, $N_p = 243$, $R = 0.059$, $R_w = 0.056$, $w = 1$. Der Kristall erwies sich als leicht verzwilligt; es werden nur Reflexe aus der 88% des Kristallvolumens betragenden Hauptdomäne gemessen. C-O-Lagen anisotrop verfeinert, H-Lagen des Diradikals durch Differenz-Fourier-Analyse gefunden und auf berechneten Lagen festgehalten; Restelektronendichte $< 0.26 \text{ e}^{-3} \text{ Å}^{-3}$. Die Kristallpackung zeigt keine kurzen intermolekularen Kontaktabstände; in den Diradikal-Zwischenräumen finden sich entlang einer zweizähligen Achse fehlgeordnete *n*-Hexan-Moleküle. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-71 514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56969, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Vgl. H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 560, zit. Lit.
- [7] a) Die Berechnungen wurden mit dem Programm SCAMP 4.1 (T. Clark, Universität Erlangen) auf einer IBM-RISC-6000 durchgeführt und für das Triplett-Diradikal eine Cl-Wellenfunktion (6×6 , 225 Konfigurationen)

verwendet. Die Matrixelemente $P_{\mu\mu} = \sum_k a_k^{\mu} p_{\mu\mu}^k$ der Konfigurationen K liefern für die einzelnen Zentren X nach $P_{XX}^{\text{Spin}} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu}^{\text{Spin}}$ die Spinpopulationen und nach $P_{XX} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} - Z_X$ die Ladungsortnungen. Die Strukturen sind zusätzlich geometrieeoptimiert worden. b) Triplett-Grundzustand (D_3): $\Delta H_f^{\text{AM1/CI}} = 42 \text{ kJ mol}^{-1}$, $d_{\text{C-C}} = 143 \text{ pm}$, $\omega = 29^\circ$, Ringe: $d_{\text{CC}} = 145, 137, 150 \text{ pm}$, $\text{CCC} = 117, 124, 120, 118^\circ$, Eigenwert $\epsilon_i(\text{eV}) = -5.56 \text{ eV}$. Erster angeregter Singulett-Zustand (C_2): $\Delta H_f^{\text{AM1/CI}} = 78 \text{ kJ mol}^{-1}$, $d_{\text{C-C}} = 147, 147, 136 \text{ pm}$, $\omega = 30, 30, 90^\circ$, Eigenwerte $\epsilon_j = -5.40, -5.68 \text{ eV}$. c) Closed-shell-Singulett-Zustand (C_2): $\Delta H_f^{\text{AM1}} = 144 \text{ kJ mol}^{-1}$, $d_{\text{C-C}} = 146, 146, 134 \text{ pm}$, $\omega = 30, 30, 90^\circ$, Eigenwerte $\epsilon_j = -2.94 \text{ eV}$ (unbesetzt), -7.89 eV (doppelt besetzt).

- [8] D. E. Williams, *Mol. Phys.* **1969**, *16*, 145.
 - [9] Vgl. W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Bd. 1 und 2, Verlag Chemie, Weinheim, **1975** bzw. **1978**.
 - [10] Der oft komplexe Zusammenhang von Spin- und Ladungsverteilung lässt sich an den Kontaktionenpaaren des [15]Krone-5-2-aminonaphthosemichinon-Radikal anions 2 erläutern, welches wie die Titelverbindung 1 einen chinoiden Sechsring aufweist. Alkalimetall-Gegenkationen M^{\oplus} polarisie-

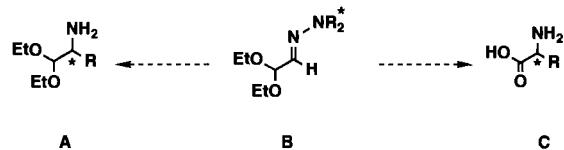


ren infolge ihrer verschiedenen effektiven Ionenladungen die kronenseitige Carbonylgruppe unterschiedlich stark, und es resultieren daher am Carbonylsauerstoff von $C_8^{\text{H}_5}$ zu Li^{+} zunehmende negative Partialladungen. Die ENDOR-spektroskopisch bestimmten Ringprotonenkopplungen $\alpha_{H,3}$ belegen, daß die Spindichte im Chinon-Sechsring mit steigender negativer Partialladung am Sauerstoff-Zentrum zunimmt (Schema 2) und dessen Spinauteil daher sinkt (H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* 1984, 96, 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 57).

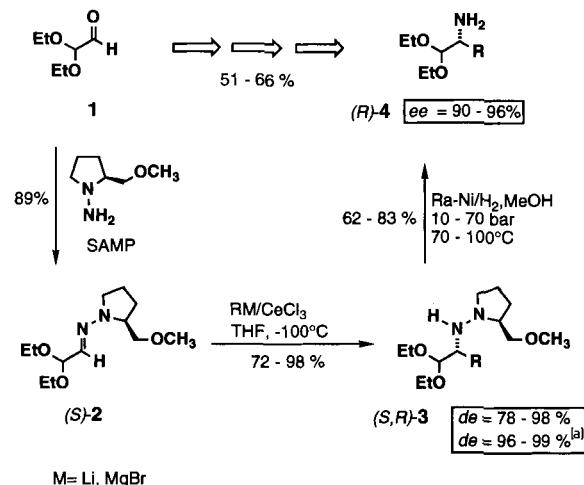
- [11] J. Bretschneider, K. Wallenfels, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1063.

nen^[16], Oximetheren^[17] und Hydrazonen^[8, 9, 18–21] ist hierbei eine häufig benutzte Methode, um die Aminfunktion zu generieren, wobei man immer häufiger auf Organolanthanoidverbindungen zurückgreift^[22].

Wir berichten nun über eine enantioselektive Synthese von α -Aminoacetalen **A** ausgehend von α -SAMP- oder RAMP-Hydrazoneacetalen **B**. Schlüsselschritt ist die diastereoselektive nucleophile 1,2-Addition von Organocer- und Organolithiumverbindungen an die Hydrazon-Doppelbindung. Durch oxidative Transformation der Acetal- in eine Säuregruppierung eröffnet sich damit auch ein neuer, hohenantioselektiver Zugang zu α -Aminosäuren **C**.



Die Reaktion von Diethoxyacetaldehyd **1**^[23] mit SAMP^[24] liefert in sehr guter Ausbeute das SAMP-Hydrazon (*S*)-**2**, das bei –100 °C mit Organocer- und Organolithiumverbindungen in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt wird. Die Organocerverbindungen erhält man nach einem Verfahren von Imamoto et al.^[25], bei dem wasserfreies CeCl₃ in Tetrahydrofuran mit entsprechenden Organolithium- oder Grignard-Verbindungen umgesetzt wird. Die in sehr guten Ausbeuten (72–98%) und sehr hohen Diastereomerenüberschüssen (78–98%) verlaufenden 1,2-Additionen liefern nach wäßriger Aufarbeitung die empfindlichen Hydrazine (*S,R*)-**3**. Nach chromatographischer Abtrennung des Unterschüddiastereomers werden die nahezu diastereomerreinen Hydrazine (*S,R*)-**3** mit Raney-Nickel/Wasserstoff in Methanol zu den α -Aminoacetalen (*R*)-**4** reduktiv gespalten. Das chirale Hilfsamin (*S*)-2-Methoxymethylpyrrolidin (SMP, Rückgewinnung des Auxiliars) wird chromatographisch abgetrennt, und durch anschließende Kugelrohrdestillation erhält man die farblosen α -Aminoacetale (*R*)-**4** in reiner Form (Schemma 1, Tabelle 1).



Schema 1. Enantioselektive Synthese von α -Aminoacetalen 4. RM/CeCl₃ wird im Überschuß (5 Äquiv.) eingesetzt. [a] Nach Chromatographie.

Die hydrogenolytischen N-N-Bindungsspaltungen der Hydrazine (*S,R*)-3 verlaufen unter geringer Racemisierung, so daß die Enantiomerenüberschüsse leicht unterhalb der Diastereomerenüberschüsse liegen. Bei der Hydrogenolyse der

[*] Prof. Dr. D. Enders, Dr. R. Funk, Dipl.-Chem. M. Klatt, Dr. G. Raabe
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

Dr. E. R. Hovestreydt
Siemens AG, W-7500 Karlsruhe 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Sie enthält wesentliche Teile der Dissertation von R. F., Technische Hochschule Aachen, 1990. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden. - SAMP = (S)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin.