

Cuban **1** ist zwar ein  $\text{Ni}^{II}$ - und nicht ein  $\text{Cu}^{II}$ -Komplex, und die  $[\text{Ni}(\eta^1,\mu\text{-N}_3)_2]$ -Brücke ist auch nicht planar, so daß geringe Abweichungen von den Modellen<sup>[17]</sup> auftreten können, aber die Art der magnetischen Wechselwirkungen sollte in beiden Verbindungstypen gleich sein, denn sowohl  $\text{Ni}^{II}$ - als auch  $\text{Cu}^{II}$ -Ionen weisen nur magnetische Orbitale mit  $\sigma$ -Symmetrie auf. Daß die Kopplungskonstante  $J$  in **1** nicht vom Ni-N-Ni-Winkel abhängig ist, kann kaum mit dem Modell zufälliger Orthogonalität vereinbart werden, wohl aber mit dem Spinpolarisationsmodell<sup>[16]</sup>. Kürzlich wurde jedoch für einen Komplex mit einem Ni-N-Ni-Winkel von nur  $84^\circ$  an den  $\mu_2$ -end-on-Azidbrücken eine antiferromagnetische Kopplung beobachtet<sup>[18]</sup>. Diese Ergebnisse zeigen, daß es zum Verständnis der Superaustausch-Wechselwirkung über end-on gebundene Azidoliganden weiterer Untersuchungen bedarf; diese Arbeit trägt mit einem Komplex mit einem neuen Koordinationsmodus hierzu bei.

### Experimentelles

Zu einer Lösung von 1.8 g  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4.9 mmol) in 100 mL EtOH werden 0.30 g festes  $\text{NaN}_3$  (4.9 mmol) und 1.2 g Na(dbm) (4.9 mmol) gegeben und bei Raumtemperatur vier Stunden gerührt. Der sich bildende grüne Niederschlag wird abfiltriert, mit EtOH gewaschen und an Luft getrocknet. Kristallisiert man aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  um, so entstehen tiefgrüne Kristall-Blöcke (1.4 g, 78 %), deren Qualität für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht ausreicht. Kristalle ausreichender Qualität, aber in geringerer Ausbeute, erhält man durch Kristallisation aus Toluol/EtOH. Korrekte  $\text{C}, \text{H}, \text{N}$ , Ni-Elementaranalyse für  $\text{C}_{68}\text{H}_{68}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Ni}_4$ . IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3586$  (w), 3270 (br), 3061 (w), 2873 (vs), 1618 (w), 1595 (s), 1554 (s), 1516 (s), 1454 (m), 1442 (w), 1402 (m), 1383 (s), 1312 (s), 1292 (m), 1267 (w), 1242 (m), 1229 (w), 1183 (w), 1157 (w), 1129 (w), 1086 (w), 1073 (w), 1057 (m), 1047 (m), 1024 (m), 1001 (w), 941 (m), 882 (w), 785 (w), 754 (m), 725 (s), 691 (m), 637 (m), 530 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2089 \text{ cm}^{-1}$ ; UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\max} (\epsilon_{\max}) = 246$  (sh), 258 (85,520), 280 (sh), 364 (77,610), 412 (sh), 652 nm ( $41 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ );  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 57.2, 50.4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}), 12.8, 11.7, 10.2, 9.3$  (dbm, o-, m- und p-Phenyl,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), -17.3 (dbm, meso-CH).

Eingegangen am 23. November 1994 [Z 7492]

**Stichworte:** Cubane · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Komplexe mit Stickstoffliganden · Magnetische Eigenschaften · Nickelverbindungen

- [1] G. Christou, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 328.
- [2] a) D. N. Hendrickson, G. Christou, E. A. Schmitt, E. Libby, J. S. Bashkin, S. Wang, H.-L. Tsai, J. B. Vincent, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, K. Folting, Q. Li, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2455; b) S. Wang, H.-L. Tsai, W. E. Streib, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1427; c) S. Wang, H.-L. Tsai, K. S. Hagen, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8376.
- [3] a) K. Dimitrou, K. Folting, W. E. Streib, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6432; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1385.
- [4] a) Z. Dori, R. F. Ziolo, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 247; b) U. Müller, *Struct. Bonding (Berlin)* **1973**, 14, 141; c) K. Vrieze, G. van Koten in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, Kap. 13.5, S. 225–236.
- [5] a) K.-H. von Dahlen, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 267; b) M. Atam, U. Müller, *ibid.* **1974**, 71, 435.
- [6] a) M. A. S. Goher, T. C. W. Mak, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 99, 223; b) F. A. Mautner, H. Krischner, C. Kratky, Z. Kristallogr. **1985**, 172, 291; c) M. E. Gross, T. Siegrist, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4898.
- [7] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1986**.
- [8] L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, Kap. 50, S. 45–68.
- [9] Kristalldaten für **1**:  $\text{C}_{68}\text{H}_{68}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Ni}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $T = -174^\circ\text{C}$ ,  $a = 14.295(2)$ ,  $b = 23.203(4)$ ,  $c = 24.542(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.49(1)^\circ$ ,  $V = 8004.2 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $6^\circ < 2\theta < 45^\circ$ , 991 verfeinerte Parameter, 6163 symmetriunabhängige Reflexe mit  $F > 2.33\sigma(F)$ ;  $R = 0.0512$ ,  $R_w = 0.0444$ . 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.
- [10] a) J. A. Bertrand, C. Marabella, D. G. Vanderveer, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 26, 113; b) F. Paap, E. Bouwman, W. L. Driessens, R. A. G. de Graaf, J. Reedijk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 737.

- [11] a) J. E. Andrew, A. B. Blake, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1456; b) J. A. Bertrand, A. P. Ginsberg, R. I. Kaplan, C. E. Kirkwood, R. L. Martin, R. C. Sherwood, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 240.
- [12] M. A. Halcrow, J. C. Huffman, G. Christou, unveröffentlicht.
- [13] a) J. A. Barnes, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2355; b) W. L. Gladfelter, M. W. Lynch, W. P. Schaeffer, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *ibid.* **1981**, 20, 2390; c) L. Ballester, E. Coronado, A. Gutierrez, A. Monge, M. F. Perpiñan, E. Pinilla, T. Rico, *ibid.* **1992**, 31, 2053.
- [14] a) M. I. Arriortua, A. R. Cortés, L. Lezam, T. Rojo, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 174, 263; b) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, 110, 181; c) R. Cortés, J. I. Ruis de Larramendi, L. Lezama, T. Rojo, K. Urtiaga, M. Arriortua, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2723; d) J. Ribas, M. Monfort, R. Costa, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 695; e) R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, M. S. el Fallah, X. Solans, M. Font-Bardia, *ibid.* **1993**, 32, 1920; f) J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *ibid.* **1994**, 33, 484.
- [15] J. Comarmond, P. Plumeré, J.-M. Lehn, Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6330.
- [16] M.-F. Charlot, O. Kahn, M. Chaillet, C. Larrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2574.
- [17] a) M.-F. Charlot, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn, J. Lucrece-Abaul, J. Martin-Frère, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1675; b) M.-F. Charlot, O. Kahn, S. Jeannin, Y. Jeannin, *ibid.* **1980**, 19, 1410.
- [18] J. Ribas, M. Monfort, B. K. Ghosh, X. Solans, *Angew. Chem. 1994*, 106, 2177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2087.

### 2-[*p*-(*N*-*tert*-butyl-*N*-oxyamino)phenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydroimidazol-3-oxid-1-oxyl, ein stabiles Diradikal mit einem Triplett-Grundzustand\*\*

Katsuya Inoue und Hiizu Iwamura\*

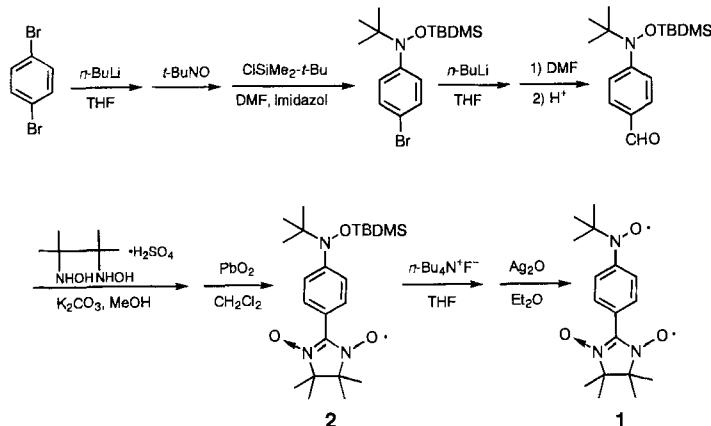
Stabile Triplett-Diradikale mit zusätzlichen Funktionalitäten, z.B. Donor-Acceptor-Eigenschaften oder der Fähigkeit zur Komplexierung von Übergangsmetall-Ionen, sind von großem Interesse zur Konstruktion von molekularen magnetischen Materialien mit einer Elektronenspin(= Radikalzentren)anordnung in mehr als einer Dimension<sup>[1]</sup>. Mit Ausnahme des Yang-Diradikals<sup>[2]</sup>, der *meta*-Phenylenbis(nitroxide)<sup>[3]</sup> und des stabilisierten „Schlenk-Kohlenwasserstoffs“<sup>[4]</sup> existieren nicht sehr viele Verbindungen, die sowohl die Bedingung der kinetischen Stabilität als auch die der großen Energielücke zwischen dem Triplett-Grundzustand und den angeregten Singulettzuständen erfüllen. Wir haben das im Titel genannte Diradikal **1** synthetisiert, das sich trotz der *para*-Anordnung von Ullman-Nitronylnitroxid<sup>-[5]</sup> und *tert*-Butynitroxid-Einheit als stabile und robuste Spezies mit einem Triplett-Grundzustand erwies.

*para*-[*N*-*tert*-Butyl-*N*-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)amino]benzaldehyd<sup>[6]</sup> wurde mit 2,3-Dimethylbutan-2,3-bis(hydroxylamin) kondensiert, und das resultierende Bis(hydroxylamin) wurde mit Bleidioxid zum Oxyl **2** oxidiert. Nach dem Abspalten der Schutzgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid lieferte die Oxidation mit Silberoxid das Bis(nitroxid) **1** in Form violetter Nadeln (Schema 1).

[\*] Prof. Dr. H. Iwamura, Dr. K. Inoue<sup>t+1</sup>  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)  
Telefax: Int. + 3/5800-6889

[+] Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, School of Science  
Kitasato University, Kanagawa (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Specially Promoted Research (Nr. 03102003) vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur in Japan gefördert. Wir danken der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften für ein Postdoktorandenstipendium für K. I.



Schema 1. Synthese des Diradikals 1. TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl, DMF = Dimethylformamid.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **1** zeigt Abbildung 1. Die Molekülstruktur ist durch drei annähernd planare Einheiten charakterisiert: den Dihydroimidazolring, den *para*-Phenylenring und die C,N,O-Einheit der *tert*-Butylnitroxidgruppe. Der Diederwinkel zwischen den ersten beiden Ebenen beträgt etwa  $27^\circ$  (N1-C-C-C =  $27.5^\circ$ , N2-C-C-C =  $27.2^\circ$ ) und der zwischen den letzten beiden  $22^\circ$  (C-C-N-O =  $21.6^\circ$ ). Typische Werte für die entsprechenden Diederwinkel in unverzerrten

Monoradikalen sind  $35\text{--}39^\circ$  bzw.  $30\text{--}40^\circ$ , d. h. **1** ist einer coplanaren Struktur ähnlicher als die Monoradikale. Die N-O-Bindungen sind dabei geringfügig verlängert. Der *para*-Phenylenring scheint von einem regelmäßigen Hexagon etwas, allerdings lediglich  $0.01\text{--}0.02$  Å, in Richtung einer chinoiden Struktur mit alternierenden Bindungen abzuweichen.

Eine entgaste Probe von **1** in 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) zeigt bei Raumtemperatur eine EPR-Hyperfeinstruktur mit sieben Linien bei  $g = 2.0061$  ( $a = 3.5$  G (2 N) und  $4.4$  G (1 N) laut Simulation). Dies legt nahe, daß die Austauschwechselwirkung größer ist als die Hyperfeinkopplung. In MTHF-Glas liefert **1** ein Singulett bei  $g = 2.0073$  mit einer Breite von  $20.0$  G und einen Übergang mit  $\Delta m_s = \pm 2$  bei  $168$  mT, was zeigt, daß die

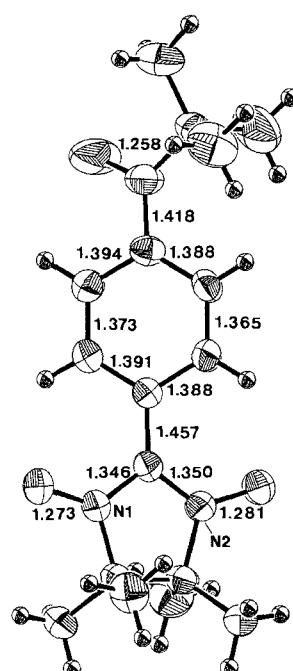


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **1** mit Ellipsoiden für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit [9].

Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen relativ schwach ist. Die Temperaturabhängigkeit des breiten Signals mit  $\Delta m_s = \pm 1$  folgt dem Curie-Gesetz im Bereich von 14 bis 55 K.

Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität einer mikrokristallinen Probe von **1** wurde bei 5000 Oe im Bereich 2–300 K bestimmt. In Abbildung 2 ist das erhaltene effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  gegen die Temperatur aufgetragen. Der  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $2.71 \mu_B$  bei 300 K liegt nahe dem theo-

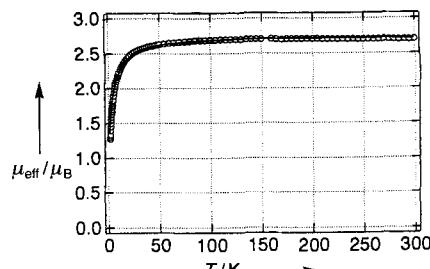


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  von polykristallinem **1** bei 5000 Oe.

retischen Wert von  $2.83 \mu_B$  für eine Tripletspezies. Der Beitrag einer starken intermolekularen ferromagnetischen Wechselwirkung bei Raumtemperatur ist recht wenig wahrscheinlich, da röntgenographisch keine signifikant kurzen Abstände zwischen den Diradikalmolekülen gefunden wurden. Die magnetischen Daten wurden mit einem Singulett-Triplett-Modell für Diradikalmoleküle nach Bleany und Bowers<sup>[7]</sup> analysiert, wobei die schwache intermolekulare Wechselwirkung durch das Weiss-Feld beschrieben wurde [Gl. (a)]. Die Kopplungskonstante  $J$  für

$$\chi_M = \frac{2fNg^2\mu_B^2}{k_B(T-\theta)\{3 + \exp(-2J/k_B T)\}} \quad (a)$$

den magnetischen Austausch in (a) bezieht sich auf einen Hamilton-Operator der Form  $\mathcal{H} = -2JS_1 \cdot S_2$ . Da  $\mu_{\text{eff}}$  von 100–300 K konstant war, konnte nur die untere Grenze der  $J$ -Werte ( $J/k \geq 450$  K) bestimmt werden. Nachdem  $J$  gleich 450 K gesetzt worden war, ließen sich die anderen Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu  $\theta = (-5.64 \pm 0.063)$  K und  $f = (94.9 \pm 0.2)\%$  (= Reinheit des Diradikals) optimiert.

Eine erste Studie zur Eignung von **1** als Ligand verlief nicht zufriedenstellend: Eine Mischung von **1** und  $[\text{Mn}^{II}(\text{hfac})_2]$  (hfca = Hexafluoracetetylacetone) ergab einen 2:1-Komplex, in dem nur der *tert*-Butylnitroxidteil an der Komplexbildung teilnimmt<sup>[10]</sup>. Die Basizität der Nitronylnitroxid-Einheit scheint in **1** etwas reduziert zu sein, was die kanonische Struktur **1a** stützt. Gegenwärtig sind Experimente im Gange, in denen stärker acide Übergangsmetallzentren eingesetzt werden.

Zusammenfassend gilt, daß das Diradikal **1** ein kinetisch stabiles und robustes Triplet-Diradikal ist. Ein Beitrag der Resonanzstruktur **1a**, eines Heteroatomanalogen und Vinylogen von Trimethylenmethan<sup>[2b, 8]</sup>, könnte die starke intramolekulare Austauschkopplung zwischen den beiden Radikalzentren erklären, die mehrere  $\pi$ -Bindungen (ca. 7 Å) von einander entfernt sind. Eine Tendenz zu den alternierenden Bindungslängen einer chinoiden Struktur **1a** ist jedoch nur wenig ausgeprägt, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigte.

#### Experimentelles

**2** wurde durch Kondensation des Schwefelsäuresalzes von 2,3-Dimethylbutan-2,3-bis(hydroxylamin) mit *p*-[*N*-*tert*-butyl-*N*(*tert*-butyldimethylsiloxy)amino]benzaldehyd in Gegenwart von Kaliumcarbonat und anschließende Oxidation mit Blei(IV)-oxid in Dichlormethan bei 0 °C erhalten. Die Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergab **2** in Form schwarzer Kristalle: Schmp. 140.0–140.8 °C.

1: Die Schutzgruppe von **2** wurde durch Umsetzung mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF bei 0 °C entfernt (30 min). Entschütztes **2** ist nicht stabil und wurde deshalb ohne weitere Reinigung mit Silberoxid in Dichlormethan bei 0 °C oxidiert. Nach chromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :Hexan (1:1)) und Umkristallisation aus Hexan/Ether wurde **1** in Form tiefvioletter, stabiler Nadeln erhalten: Schmp. ca. 180 °C (Zers.). UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda(\epsilon) = 574.0$  ( $1.30 \times 10^3$ ), 354 nm ( $3.72 \times 10^4$ ).

Eingegangen am 6. September,  
veränderte Fassung am 9. Dezember 1994 [Z 7295]

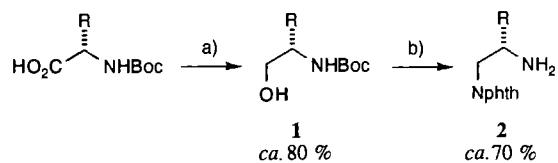
## Stichworte:

Magnetische Eigenschaften · Nitroxyle · Radikale

- [1] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201; b) *Ferromagnetic and High Spin Molecular Based Materials* (*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*); c) *Magnetic Molecular Materials* (*NATO ASI Ser. Ser. E* **1991**); d) *Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials* (*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *232*, 233); e) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385; f) A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871.
- [2] a) N. C. Yang, A. J. Castro, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6208; b) H. Bock, A. John, Z. Hayvas, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 416.
- [3] a) A. Calder, A. R. Forrester, P. G. James, G. R. Luckhurst, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3724; b) K. Mukai, H. Nagai, K. Ishizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *58*, 2381; c) T. Ishida, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4238; d) F. Kanno, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13267.
- [4] a) J. Veciana, C. Rovira, M. I. Crespo, O. Armet, V. M. Domingo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2552; b) A. Rajca, S. Utamapanya, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1760.
- [5] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7049.
- [6] M. Kitano, N. Koga, H. Iwamura, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6012.
- [7] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1952**, *214*, 451.
- [8] H. Kurreck, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1472; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1409.
- [9] Strukturanalyse: Ein violetter, nadelförmiger Einkristall von **1** (ca. 0.20 × 0.40 × 0.70 mm<sup>3</sup>) wurde auf eine Glasfaser montiert vermessen.  $2\theta_{\max} = 55.1^\circ$  bei 22 °C;  $C_{17}H_{25}N_3O_3$ ,  $M_{\text{rel.}} = 319.40$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 6.155(2)$ ,  $b = 11.356(2)$ ,  $c = 24.995(2)$  Å,  $\beta = 96.48(2)^\circ$ ,  $V = 1735.8(7)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.222$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R = 0.052$ ,  $R_w = 0.055$  für 1982 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  und 224 Variablen. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] Für eindimensionale ferro- und ferrimagnetische Ketten unter Beteiligung von  $[\text{Mn}^{II}(\text{hfac})_2]$  siehe K. Inoue, H. Iwamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2273.

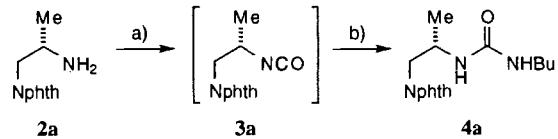
von Harnstoffvorstufen sowie an Festphasensynthesen von Verbindungen mit mehreren systematisch eingebauten Harnstoff-Funktionalitäten. Wir berichten über die Festphasensynthese der beiden Oligoharnstoffverbindungen  $\text{CH}_2\text{G}^u \cdot \text{CH}_2\text{F}^u \cdot \text{CH}_2\text{F}^u \cdot \text{CH}_2\text{A}^u \cdot \text{A-Amid}$  **8** und  $\text{YG} \cdot \text{CH}_2\text{G}^u \cdot \text{CH}_2\text{F}^u \cdot \text{L-Amid}$  **9**. Diese Bezeichnungen basieren auf dem Einbuchstaben-Code für die Aminosäuren, von denen sich die Harnstoffeinheiten ableiten (siehe unten).

Die Monomere für die Oligoharnstoffsynthese wurden wie folgt synthetisiert: *N*-Boc-geschützte Aminosäuren wurden zu den entsprechenden Alkoholen **1** reduziert, die anschließend als Elektrophile in einer Mitsunobu-Reaktion mit Phthalimid eingesetzt wurden. Die Bildung von Regiosomeren über unerwünschte *N*-Boc-Aziridine ist bekannt<sup>[6]</sup>, war hier jedoch kein Problem. Entfernen der *N*-Boc-Gruppe ergab die benötigten einfach geschützten Diamine **2** (Schema 1).



Schema 1. R = Me,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ , H. a) 1)  $\text{CICOOCBu}$ ,  $\text{NEt}_3$ , 0 °C, THF; 2)  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . b) 1) Phthalimid (HNphth),  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{EtOCON=COEt}$ , THF, 25 °C, 3 h; 2)  $\text{HCl}_{\text{aq}}$ , THF.

Testreaktionen in flüssiger Phase sollten zeigen, ob Harnstoff-derivate wie **4** über in situ gebildete Isocyanate vom Typ **3** entstehen. Hierzu wurde das aus Alanin erhaltene, einfach geschützte Diamin **2a** (R = Me) mit „Triphosgen“ (Bis(trichlormethyl)-carbonat)<sup>[7]</sup> und anschließend mit 1-Aminobutan umgesetzt. Bei der NMR-Analyse des Rohprodukts ließ sich nur der erwartete Harnstoff **4a** nachweisen (Schema 2).



Schema 2. a) 0.33 Äquiv.  $(\text{CCl}_3\text{O})_2\text{CO}$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , innerhalb 45 min von 0 auf 25 °C erwärmen. b)  $\text{BuNH}_2$ , 12 h.

Der nächste Schritt war die Übertragung dieser Reaktionen auf die Festphase. Fmoc-Ala wurde an Rinks Amidharz gekuppelt<sup>[8]</sup> (als Kugel gezeichnet; Schema 3) und von der Schutzgruppe befreit<sup>[9]</sup>; dabei entstand das Harz **5** mit ungefähr 0.44 mmol Aminosäure pro Gramm Träger. Dieses Harz wurde anschließend mit fünf Äquivalenten des in situ erzeugten Isocyanats **3a** behandelt. Kaisers Ninhydrin-Test<sup>[10]</sup> zeigte nach 1.5 h die vollständige Addition zu **6** an. Die Phthaloylgruppe ließ sich mit 60proz. Hydrazinhydrat in DMF nur langsam abspalten; nach HPLC-Untersuchungen war die Reaktion zu **7** erst nach ungefähr 10 h im wesentlichen beendet. Daher wurde die Schutzgruppe bei dieser Synthese über Nacht entfernt. Wir prüfen gegenwärtig, wie sich die Effizienz in bezug auf die Zeit verbessern lässt. Das insgesamt viermalige Durchlaufen des Cyclus Isocyanat-Addition/Abspaltung der Schutzgruppe ergab ein Produkt, das anschließend mit einem Phenol/1,2-Ethanthon/Thioanisol/Wasser/Trifluoressigsäure-Gemisch [3:1:2:2:40 (w/v/v/v)] innerhalb von 12 h bei 25 °C vom Harz abgespalten wurde. Kationenfänger mögen bei dieser speziellen Abspaltungsreaktion unnötig sein, wurden aber vorsorglich bei dieser

## Festphasensynthese nicht natürlicher Biopolymere mit sich wiederholenden Harnstoffeinheiten\*\*

Kevin Burgess\*, D. Scott Linthicum und Hunwoo Shin

In der medizinischen Chemie sind Harnstoffbindungen als entscheidende Strukturelemente in Enzyminhibitoren<sup>[1]</sup> und als Schaltstellen in Retro-Inverso-Peptidmimetica<sup>[2]</sup> genutzt worden. Das Aufkommen der „Split-Synthese“<sup>[3]</sup> in der Kombinatorik<sup>[4, 5]</sup> eröffnet nun einen Weg zur Identifizierung einer Vielzahl anderer Harnstoffderivate mit potentiell nützlichen pharmazeutischen Eigenschaften. Folglich besteht ein Bedarf an Synthesen

[\*] Prof. Dr. K. Burgess, H. Shin

Department of Chemistry

Texas A & M University

College Station, TX 77843-3255 (USA)

Telefax: Int. + 409/845-8839

D. S. Linthicum

Department of Veterinary Pathobiology, College of Veterinary Medicine

Texas A & M University (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (NIH) und der Robert A. Welch Foundation gefördert. K. B. ist NIH-Research-Career-Development-Preisträger und Alfred-P.-Sloan-Stipendiat.