

- [1] Siehe beispielsweise Y. Zhang, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2821, zit. Lit.; G. Cao, T. E. Mallouk, *ibid.* **1991**, *30*, 1434, zit. Lit.
- [2] B. Bujoli, P. Palvadeau, J. Rouxel, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 582.
- [3] D. A. Burwell, K. G. Valentine, J. H. Timmermans, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4144.
- [4] A. Clearfield, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 125.
- [5] Q. Chen, J. Salta, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1993**, im Druck.
- [6] Q. Chen, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 261.
- [7] G. Huan, A. J. Jacobson, V. W. Day, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 422.
- [8] G. Huan, V. W. Day, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3188.
- [9] G. Huan, A. J. Jacobson, J. W. Johnson, E. W. Corcoran, Jr., *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 2.
- [10] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, W. M. Butler, S. E. Rosenthal, J. F. Brody, J. T. Lewandowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 381.
- [11] A. Müller, K. Hovemeier, R. Rohlfing, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1192.
- [12] D. Fenske, A.-F. Shihada, H. Schwab, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *471*, 140.
- [13] **1**: Triklone Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 13.949(3)$, $b = 26.027(5)$, $c = 26.251(5)$ Å, $\alpha = 90.41(2)$, $\beta = 91.03(2)$, $\gamma = 92.30(2)^\circ$, $V = 9521(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.643$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.98$ cm⁻¹; $R = 0.0781$ für 10377 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ und $I \geq 3\sigma(I)$; Rigaku-AFC5S-Diffraktometer, Graphitmonochromator, MoK α -Strahlung. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXTL gelöst. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57729 angefordert werden.
- [14] H. Reuter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1185.
- [15] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926.
- [16] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *30*, 34.
- [17] **2**: Triklone Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 10.179(2)$, $b = 10.668(2)$, $c = 13.874(3)$ Å, $\alpha = 99.74(3)$, $\beta = 92.82(3)$, $\gamma = 99.60(3)$, $V = 1459.4(7)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.399$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.62$ cm⁻¹; $R = 0.0599$ für 2750 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ und $I \geq 3\sigma(I)$. Alle anderen Meßbedingungen und weitere Informationen siehe Lit. [13].
- [18] **3b**: 2 Ph₄PCl: Triklone Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 11.137(2)$ Å, $b = 11.892(2)$ Å, $c = 22.105(4)$ Å, $\alpha = 74.91(3)$, $\beta = 76.50(3)$, $\gamma = 77.24(3)^\circ$, $V = 2708(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.448$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.13$ cm⁻¹; $R = 0.0703$ für 2836 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ und $I \geq 3\sigma(I)$. Alle anderen Meßbedingungen und weitere Informationen siehe Lit. [13]. Die Struktur des Phenylphosphonat-Derivats [(VO)₂Cl₂(H₂O)₂(C₆H₅PO₃H)₂] · 2Ph₄PCl (**3a** · 2Ph₄PCl) ist in Lit. [11] beschrieben.
- [19] W. G. Klempner, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 49.
- [20] M. I. Khan, J. Zubieta, unveröffentlichte Ergebnisse.

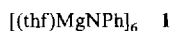
Synthese und Struktur des Magnesiumimids [(thf)MgNPh]₆ **

Tony Hascall, Karin Ruhlandt-Senge und Philip P. Power*

Metallimide^[1] können am einfachsten mit der monomeren Formel MNR (M = zweiwertiges Metall, R = H, Alkyl oder Aryl) beschrieben werden. In der Praxis liegen jedoch keine Monomere in kondensierter Phase vor, was auf die starke Assoziationstendenz von MNR-Einheiten zurückzuführen ist. In der Hauptgruppenchemie ist dieses Verhalten bereits bei Polyiminoalanen (R'AlNR)_n^[2] und Verbindungen der Zusammensetzung

zung (MNR)_n bekannt, wobei M = Ge, Sn oder Pb in niedriger Oxidationsstufe ist^[3–5]. Üblicherweise bilden sich Verbindungen mit $n \geq 4$ und dreidimensionalen Käfigstrukturen. Bisher konnte kein gut charakterisiertes Homometall-Imidoderivat von Elementen der zweiten Hauptgruppe nachgewiesen werden^[6]. Wir berichten hier über die Synthese und die Struktur einer solchen Verbindung.

Durch die einfache Reaktion von Et₂Mg mit H₂NPh in Ether und Isolierung aus Hexan/Tetrahydrofuran wurde **1** · THF als farbloses kristallines Material erhalten. Die ¹H- und ¹³C-NMR-



Spektren belegen ein 1:1-Verhältnis von THF- und Phenylliganden in **1**. Die Kristallstrukturanalyse von **1** ergab^[7] ein geringfügig verzerrtes hexagonales Prisma aus alternierend angeordneten Magnesium- und Stickstoffatomen als Molekülgerüst (Abb. 1). An jedes Stickstoffatom ist ein Phenylsubstituent, an

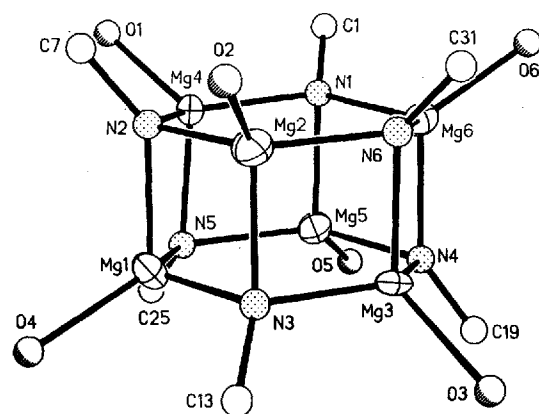


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Sauerstoffatome der THF-Moleküle, die *ipso*-Kohlenstoffatome der Ph-Substituenten und das Mg₆N₆-Gerüst gezeigt.

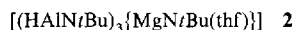
jedes Magnesiumatom ein THF-Donormolekül gebunden. Die tetrakoordinierten N- und Mg-Atome sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Die mittlere Mg-N-Bindungslänge zwischen den beiden Sechsringen (2.08 Å) ist geringfügig länger als die innerhalb der Sechsringe (2.05 Å). Die parallel angeordneten hexagonalen Mg₃N₃-Einheiten sind annähernd planar (geringfügige Verzerrung hin zu einer Stuhlkonformation); die maximale Abweichung der Mg- und N-Atome von der besten Ebene beträgt weniger als 0.08 Å. Der durchschnittliche Innenwinkel an den Mg-Atomen im Sechsring ist mit 122.7° größer als der an den N-Atomen (116.5°). Die mittlere Mg-O-Bindungslänge beträgt 2.04, der entsprechende N-C-Abstand 1.37 Å.

Die Struktur von **1** ähnelt denen der Iminoalane (R'AlNR)₆^[8,9], die ebenfalls hexagonal prismatische Gerüste mit geringfügig gewellten Al₃N₃-Ringen haben. Wie auch in **1** sind die Al-N-Abstände zwischen den Sechsringen länger als diejenigen innerhalb der Ringe (1.956 gegenüber 1.898 Å in [HAlN(iPr)]₆^[8]). Die Mg-N-Bindungen in **1** sind aufgrund des größeren Ionenradius von Magnesium (1.45^[10]) gegenüber 1.3 Å^[10] für Al) erwartungsgemäß länger als die entsprechenden Al-N-Abstände. Die Mg-N-Bindungslängen von **1** gleichen denen in **2**^[11], in dem eine Al-H-Einheit des entsprechenden Cubans durch eine Mg(thf)-Einheit ersetzt ist. **2** scheint das einzige Metallimid zu sein, das eine Käfigstruktur, die ein Magnesiumatom enthält, aufweist^[6,12]. Die Mg-N-Abstände in den Käfigverbindungen **1** und **2** sind relativ kurz, wie es bei

[*] Prof. P. P. Power, T. Hascall, Dr. K. Ruhlandt-Senge
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Telefax: Int. + 916/752-8995

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund gefördert.

Verbindungen mit λ^4 -Mg- λ^4 -N-Bindung üblich ist (zum Vergleich: 2.055 Å für λ^4 - λ^3 -Bindungen in $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{NtBu})_2(\text{SiMe}_2\text{NBu})_2]^{[13]}$, 2.118 Å für λ^3 -Mg- λ^4 -N-Bindungen in $[\text{sBuMgN}(\text{SiMe}_3)_2]^{[14]}$ oder 2.082 Å für λ^4 -Mg- λ^4 -N-Bindungen in $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\text{NSiMe}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]^{[15]}$). Die durchschnittlichen Mg-O-Bindungslängen in **1** und **2** sind auch sehr ähnlich (2.04 bzw. 2.002 Å)^[11].



Es konnte gezeigt werden, daß das Magnesiumimid **1** auf einfache Art und Weise synthetisiert und kristallisiert werden kann. Seine Struktur ist mit der von $(\text{R}'\text{AlNR})_6$ -Hexameren verwandt. Das Synthesepotential und die chemischen Eigenschaften von **1** werden derzeit untersucht.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Et_2Mg wurde durch Ausfällen mit Dioxan aus der entsprechenden Grignard-Verbindung hergestellt [16]. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die angelagerten Ethermoleküle durch zweistündiges Erhitzen auf 170 °C im Vakuum entfernt [17].

Frisch destilliertes Anilin (über LiAlH_4 ; 0.66 g, 7.1 mmol) wurde in 30 mL Et_2O gelöst und mit einer Kanüle zu einer Lösung von Et_2Mg (0.71 g, 8.7 mmol) in 30 mL Et_2O gegeben. Dabei erwärmte sich die Lösung geringfügig, und Gasentwicklung wurde beobachtet. Die Lösung wurde für eine weitere Stunde gerührt, anschließend ihr Volumen auf 30 mL reduziert. Nach Zugabe von 5 mL Hexan bildete sich ein weißer Niederschlag, der in 45 mL THF aufgelöst wurde. Anschließend Filtration über eine mit Celite ausgelegte Filterfritte und Kühlung der Lösung auf -20 °C ergab weiße Kristalle von **1** · THF. Ausbeute: 0.50 g, 38%. An Luft verändert sich die Farbe der Kristalle nach braun. Das IR-Spektrum (Nujol) zeigt mehrere Banden in der Metall-Ligand-Region ($< 600 \text{ cm}^{-1}$), die vermutlich Mg-O- und Mg-N-Schwingungsbanden zugeordnet werden können: 580, 550, 510, 480, 320 cm^{-1} ; Schmp. > 320 °C (unter THF-Abspaltung); $^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, C_7D_8): $\delta = 1.203$ (s, 4 H, THF), 3.58 (m, 4 H, THF), 6.45 (m, 1 H, *p*-H), 6.83 (m, 2 H, *m*-H), 7.013 (m, *o*-H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 75.47 MHz, C_7D_8): $\delta = 24.64$ (s, THF), 69.38 (s, THF) 109.76 (s, *o*-C), 128.96 (s, *m*-C), 167.82 (s, *ipso*-C).

Eingegangen am 23. August 1993 [Z 6310]

- [1] Die Nomenklatur dieser Verbindungen wird kontrovers diskutiert. Die Bezeichnung Metallimide wurde ebenfalls für Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}(\text{N}=\text{CR}_2)_n$ verwendet.
- [2] M. Cesari, S. Cucinella in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 1 (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, 1987, Kap. 6, S. 167.
- [3] M. Veith, *Angew. Chem.* 1987, 99, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 1; *Chem. Rev.* 1990, 90, 1.
- [4] R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 3660; H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3390.
- [5] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1587.
- [6] Verbindungen, deren Elementaranalysen die Zusammensetzung $(\text{MNR})_x$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$; $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) ergeben, wurden durch die thermische Zersetzung von $\text{R}'\text{MNR}_2$ erhalten: E. C. Ashby, G. F. Willard, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 4750.
- [7] Kristallstrukturdaten von **1**: $T = 130 \text{ K}$, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$): $a = 34.574(5)$, $c = 11.474(3) \text{ Å}$, tetragonal, Raumgruppe $P4_2/c$, $Z = 8$, 2268 ($f > 3\sigma(f)$) Reflexe, $R = 0.093$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57888 angefordert werden.
- [8] M. Cesari, G. Perego, G. Del Piero, S. Cucinella, E. Cernia, *J. Organomet. Chem.* 1974, 78, 203.
- [9] G. Del Piero, G. Perego, S. Cucinella, M. Cesari, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* 1977, 136, 13.
- [10] J. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Harper-Row, New York, 1983, S. 258.
- [11] G. Del Piero, M. Cesari, S. Cucinella, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* 1977, 137, 265.
- [12] Die Struktur der mit **1** verwandten Nitrido/Amido-Verbindung $[\text{Mg}_6\text{N}(\text{NHtBu})_6]$ wurde zuvor veröffentlicht. Sie hat ein trigonal-prismatisches Gerüst aus Mg^{2+} -Ionen, umgeben von N^{3-} -Ionen: G. Dozzi, G. Del Piero, M. Cesari, C. Cucinella, *J. Organomet. Chem.* 1980, 190, 229.

- [13] M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Z. Naturforsch. B* 1988, 43, 846.
- [14] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* 1986, 39, 1337.
- [15] A. W. Duff, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Taylor, J. A. Segal, *J. Organomet. Chem.* 1985, 293, 271.
- [16] W. Schlenk, W. Schlenk, *Chem. Ber.* 1929, 62, 290.
- [17] W. Strohmeier, F. Seifert, *Chem. Ber.* 1961, 94, 2356.

Der Effekt chiraler Doppelschichten: Wachsröhrchen aus (S)-Nonacosan-10-ol**

Jürgen-Hinrich Fuhrhop*, Thomas Bedurke, Airan Hahn, Siegfried Grund, Jürgen Gatzmann und Markus Riederer

In Fichtennadeln und ähnlichen lipophilen Blattstrukturen erfolgt der CO_2/O_2 -Gasaustausch durch Spaltöffnungen (Stomata), die mit einem dichten Geflecht aus Lipidröhrchen bedeckt sind^[1]. Diese Röhrchen haben innere Durchmesser von 0.1–0.5 μm und bestehen aus hydrophoben Wachsen mit einem extrem hohen Anteil an Kohlenwasserstoffeinheiten^[2, 3]. Die Funktion dieser Röhrchen ist vermutlich das Abfiltrieren von Schwebeteilchen der Luft, die – wenn sie sich dennoch angesammelt haben – von der glatten, hydrophoben Oberfläche leicht vom Regen abgewaschen werden können. Während Fichtennadeln von gesunden Bäumen sechs Jahre lang ihr Röhrchensystem intakt halten, verbackt es bei kranken Bäumen innerhalb von Monaten^[4], wodurch die Stomata verstopft werden, was die Röhrchen ja verhindern sollten. Wir interessierten uns für die Frage, ob die Kurvatur der Röhrchen mit der Chiralität ihrer Komponenten verknüpft ist^[5].

Der Hauptbestandteil der Lipidröhrchen, die durch die Wachscuticula ausgepreßt werden (Abb. 1a), ist der sekundäre Alkohol Nonacosan-10-ol **2**^[6]. Es ist nicht bekannt, ob der Naturstoff Nonacosanol ein reines Enantiomer ist^[7]. Versuche, ein synthetisiertes Racemat über diastereomere Derivate, z.B. (1-Naphthylethyl)carbamate, chromatographisch zu trennen, scheiterten ebenso wie Versuche zur NMR-spektroskopischen Differenzierung. Die Kohlenstoffketten von **2** mit neun bzw. neunzehn benachbarten Methylengruppen sind einander zu ähnlich, um chemisch oder spektroskopisch vom Asymmetriezentrum aus unterschieden werden zu können^[7]. Wir konnten mit dem Naturprodukt Nonacosanol den bereits beschriebenen Versuch^[8] wiederholen, dünne Lipidröhrchen durch Abdampfen von Lösungen des Naturstoffs in Chloroform zu erzeugen (Abb. 1b). Mit dem durch Grignard-Reaktion erhaltenen Racemat ergaben sich hingegen nur verfilzte Plättchen ohne Kurvatur (Abb. 1c). Das gleiche Ergebnis wurde mit vielen anderen racemischen Alkoholen unterschiedlicher Kettenlänge erhalten.

[*] Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop, T. Bedurke, A. Hahn
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-5163

Prof. Dr. S. Grund, J. Gatzmann
Laboratorium für Elektronenmikroskopie der
Freien Universität Berlin und der Humboldt-Universität

Prof. Dr. M. Riederer
Institut für Physiologische Ökologie der Universität Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Pilotprojekt Supramolekulare Chemie), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 312 Gerichtete Membranprozesse), der FNK der Freien Universität Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. A. Schäfer für NMR-Messungen.