

Abb. 2. NMR-Parameter des Nonafulvalens **2** verglichen mit denjenigen von 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven **1b** [1–3]. R.T. = Raumtemperatur.

suchten Lösungsmitteln<sup>[19]</sup> in der dipolaren aromatischen Struktur **2<sup>±</sup>** vorliegt.

#### Arbeitsvorschrift

In einem 50 mL-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Thermometer, Septum und Ar-Überleitung, der im Ar-Strom ausgeheizt wurde, werden 315 mg (1 mmol) **3** in 8 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 5 mL THF gelöst und auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 2 mL (2 mmol) einer Lösung von **4** (1.001 M in THF) mit einer Spritze unter Ar während 20 min tropfenweise zugegeben. Die orange Mischung wird 4 h bei  $-40$  bis  $-50^\circ\text{C}$  gerührt, sodann mit 20 mL gekühltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan-Gemisch (1:1) versetzt. Man rührt weitere 10 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und zentrifugiert 10 min bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 4000  $\text{U min}^{-1}$ . Die resultierende Lösung wird bei  $-40^\circ\text{C}/0.1$  mbar eingeeengt, wonach gelbe Kristalle verbleiben. Umkristallisation aus 6 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (2:1) unter Ar bei  $-70^\circ\text{C}$  ergibt 161 mg (54%) blaßgelbe kubische Kristalle von **2** [20]. **2** ist in kristalliner Form oder in Lösung unter Ar tagelang stabil, ebenso während mehreren Stunden bei  $+50^\circ\text{C}$  unter Ar, ohne daß Valenzisomerisierung eintritt, polymerisiert aber sehr leicht in Gegenwart von Luftsauerstoff.

Eingegangen am 23. November 1993 [Z 6508]

- [1] A. Otter, G. Sabbioni, M. Neuenschwander, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 124; A. Otter, M. Neuenschwander, H. P. Kellerhals, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, 24, 360.
- [2] K. Hafner, H. Tappe, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 593.
- [3] H. Tappe, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1972**.
- [4] G. Boche, F. Heidenhain, B. Staudigl, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4201; *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3191.
- [5] Offensichtlich ist  $\Delta G$  zwischen **1b** und **1b<sup>±</sup>** so klein, daß je nach Lösungsmittel oder Temperatur die eine oder die andere Struktur begünstigt wird. Für **1b**  $\rightarrow$  **1b<sup>±</sup>** ergeben UV-Messungen  $\Delta H^\circ = -6.5$  kcal  $\text{mol}^{-1}$  und  $\Delta S^\circ = -22$  cal  $\text{K}^{-1}$   $\text{mol}^{-1}$  [3].
- [6] Beispielsweise stehen Natrium-10-methylnonafulven-10-olat und Natrium-acetylcyclononatetraenid miteinander im Gleichgewicht:  $\Delta H^\circ = -6.9$  kcal  $\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^\circ = -30$  cal  $\text{K}^{-1}$   $\text{mol}^{-1}$ ; G. Boche, F. Heidenhain, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 738; G. Boche, F. Heidenhain, W. Thiel, R. Eiben, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3167.
- [7] S. Chai, Dissertation, Universität Bern, **1993**.
- [8] H. Prinzbach, H. Knöfel, E. Woischnik in *Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity* (Hrsg.: E. D. Bergmann, B. Pullman), Israel Academy of Sciences, Jerusalem, **1971**, S. 269; H. Prinzbach, H. Knöfel, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 28, 281.
- [9] Z. Yoshida, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1059; S. Araki, Ph. D. Thesis, University of Kyoto, **1978**.
- [10] M. Neuenschwander, P. Bönzli, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1823.
- [11] Z. Yoshida, Y. Taiwara, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2573.
- [12] Interessanterweise ließ sich bei der analogen Reaktion von **3** mit dem weniger nucleophilen Li-(ZZZZ)-Cyclononatetraenid kein **2** isolieren [9].
- [13] UV( $\text{CHCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 407 (8650), 290 (12900), 255 (8590) nm; IR (KBr,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\nu$  = 2970  $\text{cm}^{-1}$ , 2930  $\text{cm}^{-1}$ , 2870  $\text{cm}^{-1}$ , 1915  $\text{cm}^{-1}$ , 1538  $\text{cm}^{-1}$ , 1485  $\text{cm}^{-1}$ , 1435  $\text{cm}^{-1}$ , 1415  $\text{cm}^{-1}$ , 1380  $\text{cm}^{-1}$ , 1360  $\text{cm}^{-1}$ , 1345  $\text{cm}^{-1}$ , 1300  $\text{cm}^{-1}$ , 1215  $\text{cm}^{-1}$ , 1190  $\text{cm}^{-1}$ , 1075  $\text{cm}^{-1}$ , 870  $\text{cm}^{-1}$ , 685  $\text{cm}^{-1}$ , 615  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 7.29 (m, 2H), 7.17 (m, 2H), 7.12 (m, 2H), 7.00 (m, 2H), 3.68 (q, 8H); 1.39 (t, 12H) [14, 15];  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $0^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 128.9s, 128.7s, 113.5d, 113.2d, 112.4d, 107.4d, 97.8s, 47.4t, 14.7q; MS: Hochauflösungs-MS von  $M^+$ : 296.2257 (ber.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ : 296.2253).

1415  $\text{cm}^{-1}$ , 1380  $\text{cm}^{-1}$ , 1360  $\text{cm}^{-1}$ , 1345  $\text{cm}^{-1}$ , 1300  $\text{cm}^{-1}$ , 1215  $\text{cm}^{-1}$ , 1190  $\text{cm}^{-1}$ , 1075  $\text{cm}^{-1}$ , 870  $\text{cm}^{-1}$ , 685  $\text{cm}^{-1}$ , 615  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 7.29 (m, 2H), 7.17 (m, 2H), 7.12 (m, 2H), 7.00 (m, 2H), 3.68 (q, 8H); 1.39 (t, 12H) [14, 15];  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $0^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 128.9s, 128.7s, 113.5d, 113.2d, 112.4d, 107.4d, 97.8s, 47.4t, 14.7q; MS: Hochauflösungs-MS von  $M^+$ : 296.2257 (ber.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ : 296.2253).

- [14]  $^1\text{H-NMR}$  von **3** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta$ -Werte):  $\text{N-CH}_2$ : 3.52 (q, 4H), 3.49 (q, 4H);  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ : 1.33 (t, 6H) und 1.29 (t, 6H). Analog zu **3** erhält man für die  $\text{N-CH}_2$ - und  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ -Gruppen von **2** bei  $-50^\circ\text{C}$  aufgrund der gehinderten Rotation je zwei Multipletts;  $\tau_c = -25^\circ\text{C}$  für die  $\text{N-CH}_2$ -Gruppen,  $\Delta G^\ddagger = 11.5$  kcal  $\text{mol}^{-1}$ . Dies ist der einzige temperaturabhängige Prozeß, der im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** zwischen  $-80$  und  $+50^\circ\text{C}$  beobachtet wird.
- [15] Ergebnisse der  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse von **2** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta$ -Werte): H-1,8: 7.29; H-2,7: 7.00; H-3,6: 7.17; H-4,5: 7.12.  $^3J$ -Kopplungen:  $J_{1,2} = J_{8,9} = 13.58$ ;  $J_{2,3} = J_{6,7} = 11.78$ ;  $J_{3,4} = J_{5,6} = 13.16$ ;  $J_{4,5} = 11.70$  Hz.  $^4J$ -Kopplungen:  $J_{1,3} = J_{6,8} = 0.12$ ;  $J_{1,8} = 0.21$ ;  $J_{2,4} = J_{5,7} = 0.15$ ;  $J_{3,5} = J_{4,6} = 0.15$  Hz.
- [16] Man beachte, daß alle NMR-Parameter von unpolaren Nonafulvenen einschließlich **1a**,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ , denjenigen von **1b** in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur ähnlich sind. Nur bleiben sie bei Variation der Temperatur oder des Lösungsmittels konstant.
- [17] C-9 von **1b** zeigt als einziges Ring-C-Atom einen gegensätzlichen Verlauf. Dies dürfte primär auf die mit **1b**  $\rightarrow$  **1b<sup>±</sup>** einhergehenden Konformationsänderungen zurückgehen, die sich auf C-9 besonders stark auswirken (man nimmt an, daß in **1b<sup>±</sup>** die Formamidinium-Gruppe senkrecht zur Neuring-Ebene steht). Außerdem ist bereits für die olefinische Struktur **1b** zu erwarten, daß die negative Ladung von C-9 wegen des exocyclischen Endiamin-Systems beachtlich ist.
- [18] Auch das UV-Spektrum von **2** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) stimmt mit demjenigen von **1b** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-80^\circ\text{C}$  [3]) praktisch überein.
- [19]  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ .
- [20] Da Verbindung **2** nur in polykristalliner Form auskristallisierte, schlugen bisher mehrere Versuche zur Röntgenstrukturanalyse von **2** fehl.

## Synthese und Struktur des ersten dimeren Iminoalans mit einem $\text{Al}_2\text{N}_2$ -Heterocycclus\*\*

Stephan Schulz, Ludger Häming, Regine Herbst-Irmer, Herbert W. Roesky\* und George M. Sheldrick

Professor M. Frederick Hawthorne zum 65. Geburtstag gewidmet

Verbindungen mit Elementen der Gruppen 13 und 15 erlangten in den letzten Jahren großes Interesse. Sie sind potentielle Einkomponentenvorstufen für III-V-Systeme, die in der Halbleitertechnik und der Optoelektronik eine wichtige Rolle spielen<sup>[1]</sup>. Wir interessieren uns besonders für Iminoalane, die bislang nur über Alkaneliminierungen zugänglich waren, und berichteten über die Herstellung von  $(\text{MeAlNC}_6\text{F}_5)_4$ , einem Al-N-Heterocuban, das aus  $\text{AlMe}_3$  und  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{F}_5$  entsteht<sup>[2]</sup>. Neben Heterocubanen (RAINR')<sub>x</sub> ( $x = 4$ ), die offenbar besonders stabile Iminoalanderivate darstellen<sup>[3]</sup>, sind auch noch Verbindungen mit höherem Oligomerisationsgrad bekannt<sup>[4]</sup>. Das von Power et al. synthetisierte Iminoalan  $[\text{MeAlN}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3$  ( $x = 3$ ) hat den bisher geringsten Oligomerisationsgrad. Diese Verbindung weist einen sechsgliedrigen  $\text{Al}_3\text{N}_3$ -Ring auf und wird wegen der sechs  $\pi$ -Elektronen formal als Quasiaromat bezeichnet<sup>[5]</sup>. Trotz vielfältiger Bemühungen konnten Iminoalane mit  $x = 1, 2$  nicht synthetisiert werden. Mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten R' am Stickstoffatom erhält man bevorzugt Verbindungen mit  $x > 3$ <sup>[6]</sup> und mit größeren Resten findet

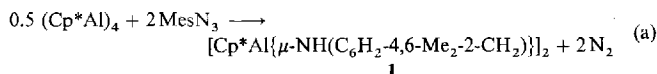
[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. S. Schulz, L. Häming, Dr. R. Herbst-Irmer, Prof. G. M. Sheldrick  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/39-3373

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

aufgrund der drastischen Reaktionsbedingungen in der Regel C-H-Aktivierung statt<sup>[7]</sup>.

Mit dem erstmals von Schnöckel et al. publizierten<sup>[8]</sup> und von unserer Arbeitsgruppe auf einfacherem Weg hergestellten<sup>[9]</sup>  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) ergab sich die Möglichkeit, Iminoalane durch oxidative Addition zu synthetisieren. Triebkraft dieser Reaktion ist das Bestreben der Aluminiumzentren, die Oxidationsstufe III zu erreichen. Aufgrund der großen Reaktivität von  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  sind milde Reaktionsbedingungen möglich. Durch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Stickstoffatom sollten dimere Iminoalane mit einem  $\text{Al}_2\text{N}_2$ -Ring herstellbar sein.

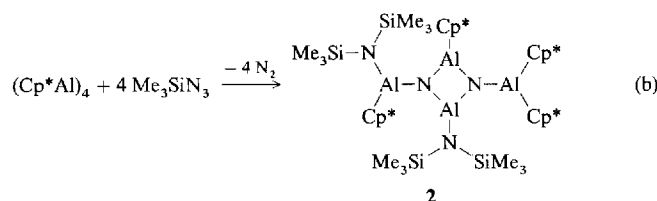
Die Umsetzung von  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  mit  $\text{MesN}_3$  ( $\text{Mes} = \text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ )<sup>[10]</sup> im Molverhältnis 1:4 führt in guter Ausbeute zu **1**. Dabei hatte sich nicht das dimere Iminoalan  $(\text{Cp}^*\text{AlNMe}_3)_2$  gebildet, sondern durch C-H-Aktivierung einer *ortho*-ständigen Methylgruppe und anschließender Wanderung des Protons zum Stickstoffatom das cyclische Aminoalan **1** [Gl. (a)]. Diese Reak-



tion wird durch NMR- und IR-Untersuchungen bestätigt. Power et al. konnten zeigen, daß C-H-Aktivierungen bei der thermischen Zersetzung von  $[\text{RM}(\text{Me})\text{N}(\text{H})\text{R}]_2$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) auftreten können, wobei die Tendenz zur C-H-Aktivierung bei den Ga-Verbindungen größer als bei den entsprechenden Al-Verbindungen ist<sup>[11]</sup>.

**1** ist eine farblose, hydrolyseempfindliche Verbindung, die bei 201 °C schmilzt. Die zentrale Einheit von **1** ist ein planarer  $\text{Al}_2\text{N}_2$ -Ring, in dem die Al-N-Bindungslängen (197.0–201.3 pm) im erwarteten Bereich liegen. Sowohl die Aluminium- als auch die Stickstoffatome sind vierfach koordiniert. Das Wasserstoffatom Stickstoffatom konnte in einer Differenzelektronendichtesynthese gefunden und isotrop verfeinert werden. Der Al-C-Abstand zur Methylengruppe (198.8 pm) entspricht dem Wert für eine Al-C-Einfachbindung. Die vierte Koordinationsstelle am Aluminiumatom wird durch den  $\text{Cp}^*$ -Rest abgesättigt<sup>[12]</sup>.

Ein Azid, bei dem eine C-H-Aktivierung erschwert sein sollte, ist  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ . Bei der Umsetzung von  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  im Molverhältnis 1:4 mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  entsteht **2** (Schmp. 194 °C) in mäßiger Ausbeute [Gl. (b)]. Aufgrund des Massenspektrums konnten



wir zwischen einem Al-N-Heterocuban und einem dimeren Iminoalan nicht unterscheiden, jedoch belegte die Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen eines dimeren Iminoalans (Abb. 1).

Auch bei **2** ist die zentrale Einheit ein viergliedriger, nahezu ideal planarer  $\text{Al}_2\text{N}_2$ -Ring<sup>[13]</sup>. Im Unterschied zu **1** liegen hier jedoch alle Aluminium- und Stickstoffatome dreifach koordiniert vor. In Anlehnung an den sechsgliedrigen  $\text{Al}_3\text{N}_3$ -Ring von Power könnte man den Vierring von **2** formal als Antianen bezeichnen, da er über vier  $\pi$ -Elektronen verfügt. Man kann sich vorstellen, daß sich **2** aus einem  $\text{Al}_4\text{N}_4$ -Würfel bildet, bei dem die obere Ebene aufgebrochen ist, und der verbleibende  $\text{Al}_2\text{N}_2$ -Ring die Grundfläche darstellt. Gleichzeitig kommt es zu einer Silylgruppenwanderung sowie zur Umlagerung eines  $\text{Cp}^*$ -Rests.

Die Al-N-Abstände liegen im Bereich von 178.1–181.9 pm, wobei die durchschnittlichen Bindungslängen im  $\text{Al}_2\text{N}_2$ -Ring 181.1 pm betragen<sup>[14]</sup>. Sie sind geringfügig länger als die vergleichbaren Werte in  $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ <sup>[15]</sup> und  $[\text{MeAlN}(\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3$ <sup>[16]</sup>, die ebenfalls dreifach koordinierte Al- und N-Zentren aufweisen<sup>[17]</sup>. Höhere Poly(iminoalane) mit vierfach koordinierten Al- und N-Zentren weisen deutlich längere Abstände auf<sup>[18]</sup>. Die  $\text{Cp}^*$ -Reste in **2** sind in drei Fällen  $\sigma$ - und einmal  $\eta^2$ -gebunden.

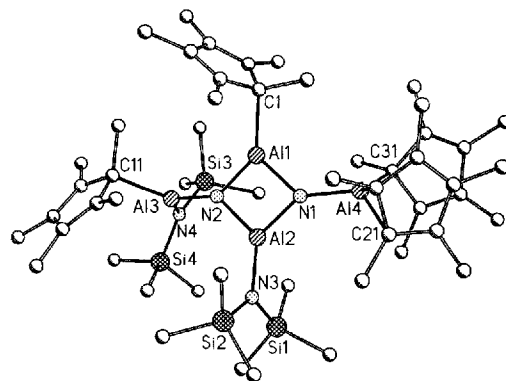


Abb. 1. Die Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al1-N1 181.7, Al1-N2 180.3, Al2-N2 181.9, Al2-N1 180.3, N1-Al4 180.4, N2-Al3 178.1, Al3-N4 181.8, Al2-N3 179.0, Al1-C1 198.5; Al1-N1-Al2 84.3, N1-N2-Al2 84.2, N1-Al1-N2 95.6, N1-Al2-N2 95.5, N2-Al1-C1 138.5, C1-Al1-N1 124.8, N1-Al2-N3 133.5, N3-Al2-N2 130.1, Al1-N1-Al4 132.5, Al4-N1-Al2 142.4, Al2-N2-Al3 134.3, Al3-N2-Al1 139.6.

Offenbar ist der sterische Anspruch der  $\text{Cp}^*$ - und der  $\text{SiMe}_3$ -Reste zu groß für die Bildung eines Cubus, so daß das Iminoalan **2** entsteht. Durch die Wahl geeigneter Reste am Azid sollte es möglich sein, weitere Iminoalane nach dieser Methode herzustellen. Eventuell gelingt auch die Synthese der ersten Al-N-Verbindung mit Al-N-Doppelbindung über die oxidative Addition an  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ .

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

**1**: Zu einer Suspension von 0.16 g (0.25 mmol)  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  in 60 mL Toluol werden 0.65 g (1 mmol)  $\text{MesN}_3$  bei 25 °C gegeben. Anschließend wird auf 40 °C erwärmt, bis nach etwa 0.5 h die Gasentwicklung beendet ist. Von der orangegefärbten Lösung kondensiert man im Verlauf von zwei Tagen das Lösungsmittel ab. Man erhält 0.22 g (74 %) farblose Kristalle von **1**.

Schmp. 201 °C; IR (CsI):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3320, 1305, 1259, 1203, 1068, 1025, 851, 807, 660, 579, 503, 354$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 1.64$  (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.90 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.14 (s, 3H, *o*-Me), 2.26 (s, 3H, *p*-Me), 3.26 (s, 1H, N-H), 6.71 (s, 1H, Aren-H), 7.01 (s, 1H, Aren-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 10.48$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 14.20 (s,  $\text{CH}_2$ ), 18.54 (s, *o*-Me), 21.08 (s, *p*-Me), 114.65 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 129.38 (s, *o*-C), 131.38 (s, *o*-C), 134.41 (s, *p*-C), 136.80 (s, *m*-C), 137.44 (s, *m*-C), 142.18 (s, N-C); MS (EI):  $m/z$  (%): 590 (10) [ $M^+$ ], 295 (100) [ $M^+/2$ ]; korrekte Elementaranalyse.

**2**: Man legt 0.32 g (0.5 mmol)  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  in 60 mL Toluol vor und gibt 0.23 g (0.5 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  hinzu. Anschließend erwärmt man, bis bei 70 °C eine lebhaft Stickstoffentwicklung zu beobachten ist. Nach beendeter Reaktion wird noch 10 min bei 80 °C gerührt. Nach Einengen der Lösung auf etwa 5 mL und Kristallisation bei –78 °C erhält man 0.17 g (34 %) farblose Kristalle von **2**.

Schmp. 194 °C; IR (CsI):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1083, 1019, 885, 837, 803, 722, 668, 592, 370, 254$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 0.09$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.79 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 5.90$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 13.90 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 122.0 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ); MS (EI):  $m/z$  (%): 725 (30) [ $M^+ - 2\text{Cp}^*$ ], 363 (70) [ $M^+/2 - \text{Cp}^*$ ], 322 (80) [ $\text{Cp}^*\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$ ], 186 (100) [ $\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$ ]; korrekte Elementaranalyse.

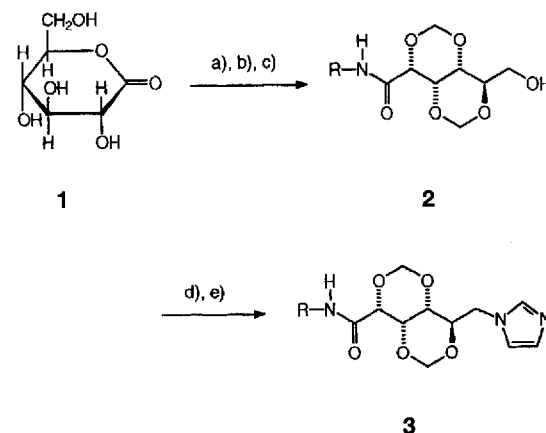
Eingegangen am 29. November 1993 [Z 6522]

## Einstellbare supramolekulare Strukturen eines Gluconamids mit einer Imidazolgruppe

Rudi J. H. Hafkamp, Martinus C. Feiters\* und Roeland J. M. Nolte\*

In den letzten Jahren ist das Interesse an supramolekularen Strukturen (Überstrukturen) ständig gewachsen. Mit so verschiedenen Bausteinen wie Tensiden<sup>[1]</sup>, Polymeren<sup>[2]</sup>, stäbchen-<sup>[3]</sup> und scheibenförmigen Mesogenen<sup>[4]</sup> etc.<sup>[5]</sup> wurden sich selbstorganisierende Systeme synthetisiert. Wir beschäftigen uns mit der Entwicklung neuartiger, chiraler Matrices für Anwendungen in der Katalyse und berichten hier über die Synthese des *n*-Octyl-D-gluconamid-Derivats **3**, das eine metallkoordinierende Imidazolgruppe enthält, sowie über die Selbstorganisation von **3**. Unser Interesse an Gluconamiden und verwandten Kohlenhydraten wurde durch Untersuchungen von Fuhrhop et al. und anderen<sup>[6]</sup> geweckt, die zeigten, daß solche Verbindungen in Wasser eine Vielzahl von Nanometer-Strukturen bilden.

Schema 1 zeigt die Synthese der Verbindung **3**. In einem Schritt wurde 1,5-D-Gluconolacton hydrolysiert und an seinen sekundären Hydroxygruppen geschützt<sup>[7]</sup>. Die Veresterung des entstandenen Produkts zu Methyl-2,4:3,5-dimethylen-D-gluconat und die folgende Aminolyse mit Octylamin ergaben das Amid **2**. Dieses wurde tosyliert und anschließend durch die Reaktion mit Imidazol im Autoklaven bei hohem Druck (15 kbar) zu **3** umgesetzt.



Schema 1. a) Trioxan,  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$  (74%); b)  $\text{H}^+/\text{MeOH}$  (61%); c) Octylamin im Überschuß, kein weiteres Lösungsmittel (77%); d)  $\text{TsCl}/\text{Pyridin}$ ,  $0^\circ\text{C}$  (87%); e) Imidazol,  $\text{CHCl}_3$ , 15 kbar,  $50^\circ\text{C}$  (66%).  $\text{R} = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ .

Obwohl die Polarität des Kohlenhydrats **2** durch die Methylenbrücken verringert ist, ist diese Verbindung doch noch in Wasser löslich. Nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen bildet sie im Gegensatz zum umgeschützten Derivat<sup>[6a,f]</sup> keine wohldefinierten Aggregate. Offensichtlich können die Amidbindung und die primäre Hydroxygruppe von **2** in Wasser keine zu stabilen Überstrukturen führenden Wasserstoffbrücken bilden. Die DSC-Studie (DSC = Differential Scanning Calorimetry) einer wäßrigen Lösung von **2** ergab nur einen Übergang bei  $53^\circ\text{C}$ , den man dem Aufbrechen der Amid-Wasserstoffbrückenbindungen zuordnen kann. Beim Abkühlen konnte kein Übergang

[\*] Prof. Dr. R. J. M. Nolte, Dr. M. C. Feiters, R. J. H. Hafkamp  
SON - Forschungszentrum der Universität  
Toermooiveld, NL-6525 ED Nijmegen (Niederlande)  
Telefax: Int. + 80/553450

- [1] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1981; C. R. M. Grovenor, *Microelectronic Materials*, Hilger, Philadelphia, PA, 1989; B. G. Streetman, *Solid State Electronic Devices*, 3. Aufl., Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1990; W. Rockensüß, H. W. Roesky, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 443.
- [2] T. Belgardt, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1056.
- [3] G. Del Piero, M. Cesari, G. Dozzi, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 129, 281; T. R. R. McDonald, W. S. McDonald, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 1619; K. M. Waggoner, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3385; D. M. Choquette, M. J. Timm, J. L. Hobbs, T. M. Nicholson, M. M. Olmstead, R. P. Planalp, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2600.
- [4] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 3; M. Cesari, S. Cucinella in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles, Vol. I* (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, 1987, S. 167.
- [5] K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1699.
- [6] G. Del Piero, G. Perego, S. Cucinella, M. Cesari, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 136, 13; G. Del Piero, M. Cesari, G. Perego, S. Cucinella, E. Cernia, *ibid.* **1977**, 129, 289; S. Amirkhalili, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1206.
- [7] P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, H. D. Williams, *Polyhedron* **1990**, 245.
- [8] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564.
- [9] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1729.
- [10] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2330.
- [11]  $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{H})(\text{Mes})_2]$  reagiert bei thermischer Zersetzung unter C-H-Aktivierung [19], während die entsprechende Al-Verbindung das Cuban ( $\text{MeAl}(\text{N-Mes})_4$ ) bildet. Erst mit dem am N-Atom gebundenen sterisch anspruchsvolleren 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-Rest erfolgt bei der Al-Verbindung C-H-Aktivierung [7].
- [12] Kristalldaten von **1**:  $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{Al}_2\text{N}_2$ ,  $M_r = 590.78$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1122.5(2)$ ,  $b = 1173.3(2)$ ,  $c = 1370.3(2)$  pm,  $\alpha = 92.22(2)$ ,  $\beta = 109.57(2)$ ,  $\gamma = 101.25(2)^\circ$ ,  $V = 1.6572(5)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.184$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 640$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.117$  mm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Diffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden bei  $-120^\circ\text{C}$  an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [20] mit den Abmessungen  $0.30 \times 0.20 \times 0.15$  mm nach der  $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von  $8^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  durchgeführt. Von den 11737 gesammelten Reflexen waren 5869 unabhängig; höchstes Minimum und Maximum der letzten Differenz-Fourier-Synthese:  $-345$  bzw.  $729$  e nm<sup>-3</sup>,  $R1 = 0.0733$  (für 3715 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ) und  $wR2 = 0.2004$  (alle Daten).
- [13] Die mittlere Abweichung aus der Ebene heraus beträgt 3.7 pm.
- [14] Kristalldaten von **2**:  $\text{C}_{52}\text{H}_{96}\text{Al}_4\text{N}_4\text{Si}_4$ ,  $M_r = 997.61$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 2516.7(7)$ ,  $b = 1942.8(5)$ ,  $c = 1288.5(4)$  pm,  $\beta = 104.50(3)^\circ$ ,  $V = 6.099(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.086$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2176$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.190$  mm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden bei  $-120^\circ\text{C}$  an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [20] mit den Abmessungen  $0.45 \times 0.25 \times 0.20$  mm nach der  $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von  $8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$  durchgeführt. Von den 7405 gesammelten Reflexen waren 7155 unabhängig. Höchstes Minimum und Maximum der letzten Differenz-Fourier-Synthese:  $-245$  bzw.  $237$  e Å<sup>-3</sup>,  $R1 = 0.0495$  (für 5004 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ) und  $wR2 = 0.1181$  (alle Daten). Die Werte von  $R1$  und  $wR2$  sind definiert als  $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ;  $wR2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ . Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (SHELXS-90) [21] und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren nach  $R^2$  verfeinert (SHELXL-93) [22]. Die Wasserstoffatome, bis auf das Wasserstoffatom an N1 in **1**, wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell, in dem die Me-Gruppen um ihre lokale Achse rotieren können, verfeinert. Das Wasserstoffatom an N1 in **1** wurde mit Abstandsrestraints verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2279.
- [16] In beiden Verbindungen betragen die Bindungslängen 178 pm. Sie sind deutlich kürzer als die Summe der Atomradien von etwa 200 pm, stimmen jedoch mit dem nach der Gleichung von Blom und Haaland berechneten Wert (179 pm) überein [23].
- [17] Power et al. berichteten über monomere Aminoalane  $t\text{Bu}_2\text{AlNRR}'$ , deren Al-N-Bindungslängen zwischen 178–189 pm liegen. M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1135.
- [18] Die Bindungslängen in Iminoalanen mit höherem Oligomerisationsgrad betragen zwischen 189 und 196 pm [4, 6].
- [19] P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 49.
- [20] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, eingereicht bei *J. Appl. Cryst.*
- [23] R. Blom, A. Haaland, *J. Mol. Struct.* **1985**, 129, 21.