

Stichwörter: Elektrokatalyse • Elektronentransfer • Glucose-Oxidase • Ruthenium

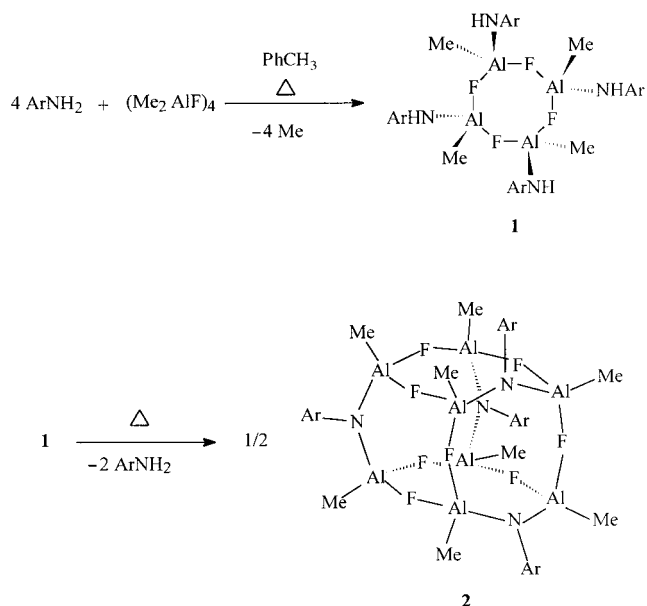
- [1] A. E. G. Cass, G. Davis, G. D. Francis, H. A. O. Hill, W. J. Aston, I. J. Higgins, E. O. Plotkin, L. D. L. Scott, A. P. F. Turner, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 667–671.
- [2] P. N. Bartlett, R. G. Whitaker, M. J. Green, J. Frew, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1603–1604.
- [3] A. Heller, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 128–134.
- [4] A. Heller, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3579–3587.
- [5] A. D. Ryabov, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 945–955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 931–941.
- [6] A. Riklin, E. Katz, I. Willner, A. Stocker, A. F. Bückmann, *Nature* **1995**, *376*, 672–675.
- [7] A. L. Crumbliss, H. A. O. Hill, D. J. Page, *J. Elektroanal. Chem.* **1986**, *206*, 327–331.
- [8] Y. Degani, A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2615–2620.
- [9] A. D. Ryabov, Y. N. Firsova, A. Y. Ershov, I. A. Dementiev, *J. Biol. Inorg. Chem.*, eingereicht. Der dort angegebene, spektrophotometrisch gemessene Wert von k ist $1.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- [10] H. J. Hecht, H. M. Kalisz, J. Hendle, R. D. Schmid, D. Schomburg, *J. Mol. Biol.* **1993**, *229*, 153–161.
- [11] A. Cusanelli, U. Frey, D. T. Richens, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5265–5271.
- [12] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Elektrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1980**, S. 190.
- [13] T. Yoshimura, T. Isemura, *J. Biochem.* **1971**, *69*, 839–846.
- [14] M. K. Weibel, H. J. Bright, *J. Biol. Chem.* **1971**, *246*, 2734–2744.
- [15] D. K. Gosser, Jr., *Cyclic Voltammetry. Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH, New York, **1993**, S. 115.
- [16] A. Badia, R. Carlini, A. Fernandez, F. Battaglini, S. R. Mikkelsen, A. M. English, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7053–7060.
- [17] P. A. Lay, A. M. Sargeson, H. Taube, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 291–306.

[{MeAl(μ_2 -F)}₂N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)₄ – eine molekulare Al-F-N-Käfigverbindung**

Helge Wessel, Hyung-Suh Park, Peter Müller,
Herbert W. Roesky* und Isabel Usón

AlN und AlF₃ sind hochschmelzende, temperaturbeständige Feststoffe und in organischen Lösungsmitteln unlöslich. In den letzten Jahren ist es jedoch gelungen, von beiden Verbindungen lösliche Vorstufen zu erhalten, die durch Eliminierung der organischen Reste unter relativ milden Bedingungen zu AlN^[1] bzw. AlF₃^[2] führen. Wir wollten nun klären, ob es möglich ist, beide Systeme zu vereinen und lösliche Al-F-N-haltige Vorstufen zu synthetisieren. Nachfolgend beschreiben wir die Synthese von [(2,6-*i*Pr₂C₆H₃NH)-MeAl(μ_2 -F)]₄ **1** und dessen Pyrolyse zur ersten Al-F-N-Käfigverbindung, **2**, die röntgenstrukturanalytisch,^[3] NMR-

und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert wurde. Verbindung **2** wurde in Form farbloser Kristalle über eine zweistufige Eliminierungsreaktion aus Me₂AlF und (2,6-*i*Pr₂C₆H₃)NH₂ erhalten (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **1** und **2**. Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃.

Im ersten Reaktionsschritt wurde an jedem Al-Atom des achtegliedrigen Edukts (Me₂AlF)₄^[4] eine Methylgruppe unter Methanabspaltung durch einen (2,6-*i*Pr₂C₆H₃)NH-Rest ersetzt. **1** konnte isoliert und charakterisiert werden: Im EI-Massenspektrum wurde der Peak von [M – 3Me]⁺ bei m/z 902 detektiert, die ¹⁹F-NMR-Signale (δ = –141 und –140) für die Al-verbrückenden Fluoratome waren in Einklang mit denen bekannter Al-F-Al-Substrukturen,^[5, 6] und die Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung. Die Pyrolyse von **1** erfolgte überraschenderweise dann unter (2,6-*i*Pr₂C₆H₃)NH₂-Eliminierung. Diese bei zwei sehr unterschiedlichen Temperaturen ablaufende Reaktionsfolge ermöglichte die Isolierung von **2** in hohen Ausbeuten.

2 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *P*4₂₁*c* mit einem Viertelmolekül in der asymmetrischen Einheit; die übrigen drei Viertel werden durch die $\bar{4}$ -Achse erzeugt. Der Kern der Struktur ist ein würfelförmiger Käfig, dessen sechs Flächen vier achtegliedrige Al₄N(μ_2 -F)₃-Ringe in der Halbsessel-Konformation und zwei ebenfalls achtegliedrige Al₄N₂(μ_2 -F)₂-Ringe in der Boot-Konformation bilden (Abbildung 1). In allen Ringen ist die Besetzung mit Metall- und Nichtmetallatomen alternierend. Zur Vervollständigung der Koordinationssphäre trägt jedes Al-Atom eine Methylgruppe, und jedes N-Atom ist an einen 2,6-Diisopropylphenyl-Rest gebunden.

Die mittlere Al-N-Bindungslänge in **2** (1.788(3) Å) liegt in dem für Al-N-Bindungen typischen Bereich,^[7] die Al-F-Bindungen (im Mittel 1.785(3) Å) sind länger als Al-F-Einfachbindungen (1.65 Å), aber durchaus typisch für μ_2 -verbrückende F-Atome.^[8] Die Aluminiumatome sind alle leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert (Winkelsumme 651.5° (ideales Tetraeder: 657.0°)), wobei man vier Gruppen von Winkeln unterscheiden kann: F-Al-F- (1 ×), C-Al-N- (1 ×),

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. H. Wessel, Dr. H.-S. Park, Dipl.-Chem. P. Müller, Dr. I. Usón
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-39-3373
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Bildung, Forschung und Technologie, der Witco GmbH, Bergkamen, und der Göttinger Akademie der Wissenschaften gefördert. H.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium.

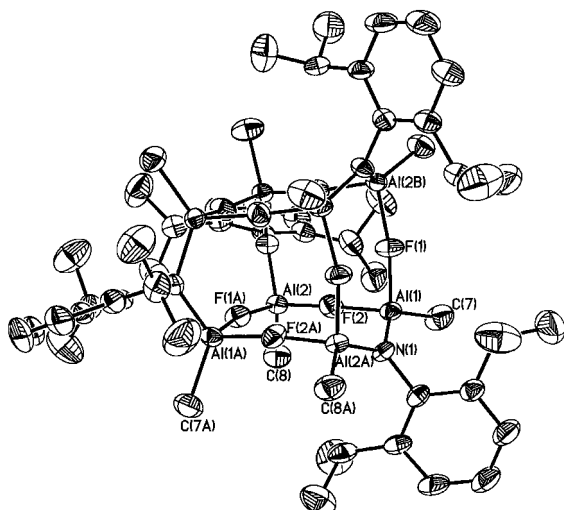


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Al(1)–F(2) 1.776(3), Al(1)–N(1) 1.793(3), Al(2)–F(2) 1.792(3), Al(1)–F(1) 1.784(2), Al(2)–C(8) 1.918(4); F(2)–Al(1)–F(1) 92.6(1), F(1)–Al(1)–N(1) 107.5(1), F(1)–Al(1)–C(7) 109.6(2), F(2)–Al(1)–N(1) 107.0(1), Al(1)–F(1)–Al(2B) 164.4(2), Al(1)–F(2)–Al(2) 173.3(2), Al(1)–N(1)–Al(2A) 125.9(2).

N–Al–F- ($2 \times$) und C–Al–F-Winkel ($2 \times$). Die F–Al–F-Winkel sind kleiner als der ideale Tetraederwinkel von 109.5° (im Mittel $91.9(1)^\circ$), die C–Al–N-Winkel dagegen größer (im Mittel $126.2(2)^\circ$), und die N–Al–F- und C–Al–F-Winkel liegen mit durchschnittlich $107.1(1)$ bzw. $109.6(2)^\circ$ sehr nahe am idealen Tetraederwinkel. Die Stickstoffatome in den achtgliedrigen Ringen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit planar umgeben: Die Winkelsumme um sie beträgt $359.8(2)^\circ$, für die mittlere Abweichung aus der besten Ebene findet man 0.003 Å . Die beiden Al–N–Al-Winkel sind symmetriebedingt gleich und betragen $125.9(2)^\circ$. Die beiden unabhängigen Al–F–Al-Winkel unterscheiden sich signifikant: Wenn das verbrückende Fluoratom zu einem $\text{Al}_4\text{N}_2\text{F}_2$ -Ring gehört, beträgt der Winkel $164.4(2)^\circ$ (Al(1)–F(1)–Al(2B)), wenn es zu einem Al_4NF_3 -Ring gehört, $173.3(2)^\circ$ (Al(1)–F(2)–Al(2)).

Verbindung **2** kann als Einstieg in eine neue Verbindungskategorie aufgefaßt werden und wegen ihrer reaktiven Substituenten eine vielfältige Folgechemie nach sich ziehen. Für den Einsatz in MOCVD-Verfahren muß das System in künftigen Arbeiten so abgewandelt werden, daß man leichte Abgangsgruppen als Substituenten einführt, um die Abscheidung von Kohlenstoff zu vermeiden.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von (2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)NH₂ (9.41 mL, 50.0 mmol) in Toluol (75 mL) wurde Me₂AlF (20 mL einer 2.5 M Lösung in Toluol) bei Raumtemperatur getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 10 h unter Rückfluß erhitzt, wobei entstehendes Methan durch ein Quecksilberüberdruckmanometer abgeleitet wurde. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen (30 mL). Es resultierten 40.3 g (85 %) **1** als weißer Feststoff. Schmp. 152°C ; ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, TMS): $\delta = -0.22$ (m, 12 H, AlCH₃), 1.15 (m, 48 H, CH(CH₃)₂), 3.35 (m, 8 H, CH(CH₃)₂), 3.85 (s, 2 H, NH), 4.05 (s, 2 H, NH), 6.95 (m, 12 H, arom. H); ¹⁹F-NMR (235 MHz, C₆D₆, CFCl₃): $\delta = -141$ (s, 2 F), -140 (s, 2 F); IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} = 3369, 3258, 1621, 1592, 1433, 1379, 1343, 1309, 1255, 1211, 1168, 1100, 1043, 976, 887,$

$866, 820, 762, 705, 670, 570, 545, 427 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 902 (2, $M - 3\text{Me}$), 162 (100, C₁₂H₁₈); Elementaranalyse C₅₂H₈₄Al₄F₄N₄: ber. C 65.8, H 8.9, Al 11.4, N 5.9; gef. C 65.7, H 9.2, Al 11.1, N 6.2.

2: **1** (4.7 g, 5.0 mmol) wurde 3 h auf 165°C erhitzt. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan (15 mL) gewaschen. Es wurden 3.8 g (80 %) **2** als mikrokristalliner, weißer Feststoff erhalten. Einkristalle bildeten sich aus *n*-Hexan bei -22°C innerhalb von zwei Monaten. Schmp. 180°C ; ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, TMS): $\delta = -0.31$ (m, 24 H, AlCH₃), 1.51 (m, 48 H, CH(CH₃)₂), 3.40 (sept., 8 H, CH(CH₃)₂), 6.95 (m, 12 H, arom. H); ¹⁹F-NMR (235 MHz, C₆D₆, CFCl₃): $\delta = -144$ bis -140 (4s, 8 F); ¹⁶F-IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} = 1943, 1608, 1577, 1539, 1509, 1419, 1348, 1260, 1168, 1089, 1077, 1039, 1023, 864, 833, 801, 740, 722, 565 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 581 (2, $M/2 - \text{Me}$), 162 (100, C₁₂H₁₈); Elementaranalyse C₅₆H₉₂Al₈F₈N₄: ber. C 56.6, H 7.7, F 12.8, N 4.7; gef. C 57.0, H 7.6, F 12.4, N 4.7.

Eingegangen am 19. Oktober 1998 [Z12537]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 813–815

Stichwörter: Aluminium • Aminoalane • Fluor • Käfigverbindungen

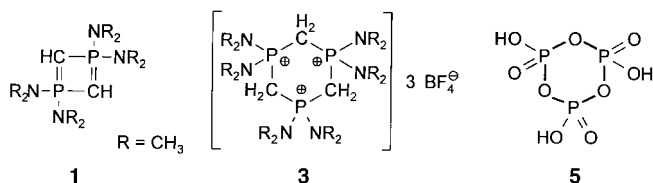
- [1] a) W. Rockensuß, H. W. Roesky, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 443; b) Z. P. Jiang, L. V. Interrante, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 439; c) A. C. Jones, *J. Cryst. Growth* **1993**, 129, 728; K. L. Ho, K. F. Jansen, J. W. Hwang, W. L. Gladfelter, J. F. Evans, *J. Cryst. Growth* **1991**, 107, 376; d) D. A. Neumayer, J. G. Erkerd, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 9.
- [2] a) A. Le Bail, J. L. Fourquet, *J. Solid State Chem.* **1992**, 100, 151; b) N. Herron, D. L. Thorn, R. L. Harlow, G. A. Jones, J. B. Parise, J. A. Fernandez-Baca, T. Vogt, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 75.
- [3] Kristalldaten von **2**: C₅₆H₉₂Al₈F₈N₄, $M_r = 1189.18$, Kristallgröße $0.40 \times 0.40 \times 0.10 \text{ mm}$, tetragonal, $P4_2/c$, $a = 12.751(2)$, $c = 21.058(4) \text{ Å}$, $V = 3424(1) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.153 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, Absorptionskoeffizient $\mu = 0.177 \text{ mm}^{-1}$, maximale Auflösung $2\theta = 46.5^\circ$, Zahl der gemessenen Reflexe 36517, davon unabhängig 2466 ($R_{\text{int}} = 0.1982$). Verhältnis Daten:Restriktions:Parameter 2466:0:178, endgültige R -Werte: $R1 = 0.0462$, $wR2 = 0.1087$ für Daten mit $I > 2\sigma(I)$, $R1 = 0.0788$, $wR2 = 0.1217$ für alle Daten, goodness-of-fit $S = 0.962$; ($R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^2]^{1/2}$, $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum 2(p - p)]^{1/2}$); Gewichtungsschema: $w^{-1} = \Sigma^2(F_o)^2 + (0.0784 P)^2 + 0.000 P$; $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$; größte Restelektroendichte/senke $0.222/-0.272 \text{ e Å}^{-3}$. Die Wahl des Enantiomers erfolgte aufgrund des Flack- x -Parameters: Für das gewählte Enantiomer betrug er -0.36 mit einer Standardabweichung von 0.3, für die invertierte Struktur 1.37 mit derselben Standardabweichung. Auch der bessere R -Wert des beschriebenen Enantiomers stützt diese Wahl. Der Kristall wurde unter Schutzgas dem Schlenk-Kolben entnommen, mit Perfluorpolyether auf einem Glasfaden montiert und schockgefroren.^[9] Die Datensammlung erfolgte bei 133 K auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer, verbunden mit einem Siemens-CCD-Flächenzähler mit Graphit-monochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$), indem φ - und ω -Scans ausgeführt wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (Programm SHELXS-97^[10]) gelöst und mit dem Programm SHELXL-97^[11] im Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden auf geometrisch berechneten Positionen hinzugefügt und mit einem Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-103311“ 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).
- [4] a) G. Gunderson, T. Haugen, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 54, 77; b) J. Weidlein, V. Krieg, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 9.
- [5] a) S. D. Waezsada, F.-Q. Liu, E. F. Murphy, H. W. Roesky, M. Teichert, I. Usón, H.-G. Schmidt, T. Albers, E. Parisini, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1997**, 16, 1260; b) H. Wessel, M. L. Montero, C. Rennekamp, H. W. Roesky, P. Yu, I. Usón, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 862; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 843.

- [6] Die ^{19}F -NMR-Spektren von **1** und **2** zeigten im Temperaturbereich von -60 bis $+60^\circ\text{C}$ in Toluol/ C_6D_6 (10/1) keine Änderung in der Zahl der Resonanzlinien. Dies spricht für einen wegen des sterischen Anspruchs der Liganden nichtebenen Al_2F_4 -Ring in **1** oder für eine Dissoziation von **1** und **2** in Lösung in kleinere Struktureinheiten.
- [7] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 791.
- [8] a) N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192; b) S. D. Waezsada, F.-Q. Liu, C. E. Barnes, H. W. Roesky, M. L. Montero, I. Usón, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2625.
- [9] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [10] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELX 97, Universität Göttingen, **1997**.

Cyclotrimethylentriphosphinsäure**

Ekkehard Fluck,* Gernot Heckmann* und Stefan Plank

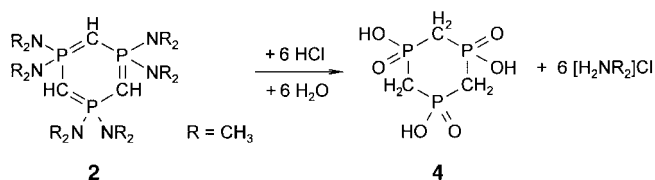
Die Reaktion von Bis(dimethylamino)difluormethylphosphoran mit der doppelten Menge *n*-Butyllithium führt zu 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphet **1**^[1-3] und 1,1,3,3,5,5-Hexakis(dimethylamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5,5\lambda^5$ -[1,3,5]triphosphinin **2**.^[4-6] Während **1** mit Wasser sofort zu wasserlöslichen,



acyclischen Produkten hydrolysiert,^[7, 8] ist wasserunlösliches **2** gegen Hydrolyse über lange Zeit stabil. Bei der Reaktion mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Diethylether bildet **2** in 79.3% Ausbeute kristallines 1,1,3,3,5,5-Hexakis(dimethylamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5,5\lambda^5$ -triphosphinatrium-tetrafluoroborat **3**.^[9] Die Protonierung von **2** gelingt auch mit anderen Säuren, z.B. mit HCl in wässrigem Medium, ohne daß der sechsgliedrige Ring von **3** gespalten wird. Bei längerem Erhitzen der sauren Lösung werden die Dimethylaminogruppen sukzessive hydrolytisch abgespalten, bis schließlich die Cyclotrimethylentriphosphinsäure **4** entsteht. Im Verlauf der Hydrolyse gebildetes Dimethylammoniumchlorid kann durch Erhitzen aus der NaOH-Lösung entfernt und **4** als farbloses Natrium-1,3,5-trioxo- $1\lambda^5,3\lambda^5,5\lambda^5$ -[1,3,5]triphosphinan-1,3,5-triolat **4a** neben NaCl isoliert werden.

[*] Prof. Dr. E. Fluck
Max-Planck-Haus
Berliner Straße 10, D-69120 Heidelberg
Fax: (+49) 6221-486-385
Dr. G. Heckmann, Dipl.-Chem. S. Plank
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaﬀenwaldring 55, D-70569 Stuttgart
E-mail: heckmann@iac.uni-stuttgart.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.



Die Titelverbindung **4** entspricht der Cyclotriphosphorsäure **5**,^[10a] in der die drei endocyclischen Sauerstoffatome durch Methylengruppen substituiert sind. Ähnliche Heterocyclen mit alternierenden P-C-Sequenzen, jedoch mit λ^3 -Phosphoratomen, sind in Form von $1\lambda^3$ -Phospha-3,5-diphosphoniacyclohexandihalogeniden von Karsch beschrieben worden.^[10b] **4** ist gegen Hydrolyse sowohl im sauren als auch im alkalischen Medium stabil, selbst in der Hitze. Die Strukturen von **4** und **4a** wurden durch Mehrfachresonanz-NMR-Spektren belegt.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum registriert man erwartungsgemäß die zwölf Linien des X-Teils eines A_2BX -Spinsystems, das für sechsgliedrige Heterocyclen mit drei symmetrisch angeordneten P-C-Einheiten charakteristisch ist (Abbildung 1).^[5, 9, 12, 13] Die fehlende Symmetrie dieses X-Teils, die

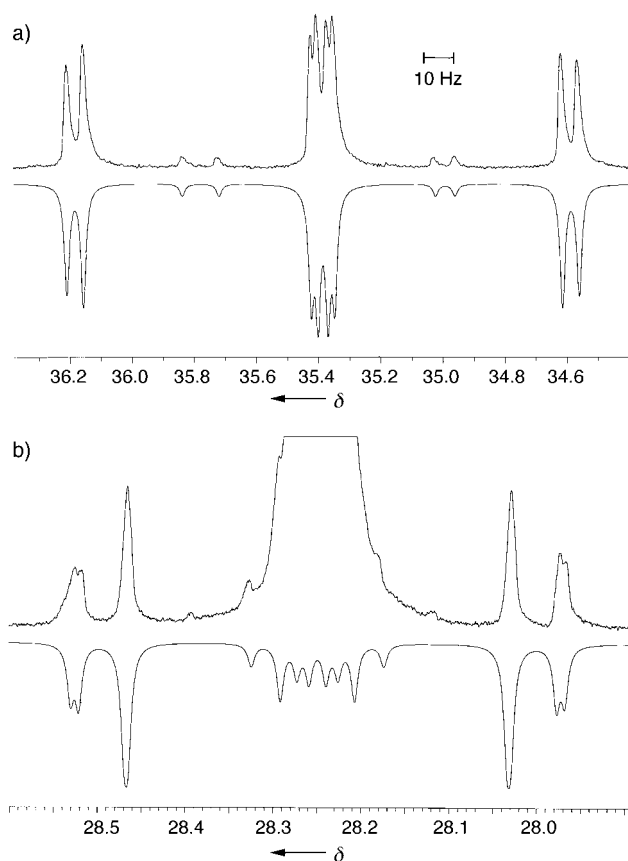


Abbildung 1. a) 100.614-MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a** mit simuliertem Spektrenteil und b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a** mit zugehöriger Simulation, jeweils bei 85°C in wässriger NaOH (Linienbreite auf Höhe der beiden intensivsten ^{13}C -Satelliten: 16 Hz).^[11]

sich vor allem durch die vier Linien geringster Intensität äußert, ermöglicht es, das Vorzeichen der geminalen Kopplungskonstante $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$ sowie die Isotopieverschiebung $^1\Delta^{31}\text{P}_\text{A}(^{13}\text{C}^\text{X})$ zu bestimmen (siehe Lit. [5]; für die Numerierung siehe Tabelle 1).^[11] Das Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-