

Porphyrine^[8]. Die Reduktion von (2) in Dimethylsulfoxid (z. B. mit Dithionit) führt vollständig zu (1) zurück.

Eingegangen am 25. September 1978 [Z 105b]

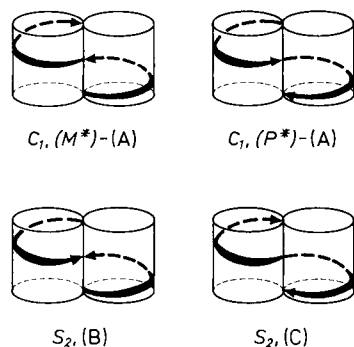
- [1] N. Sutin, A. Forman, J. Am. Chem. Soc. 93, 5274 (1971); D. Dolphin, R. H. Felton, Acc. Chem. Res. 7, 26 (1974); C. E. Castro, G. M. Hathaway, R. Havlin, J. Am. Chem. Soc. 99, 8032 (1977).
- [2] G. M. Brown, F. R. Hopf, J. A. Ferguson, T. J. Meyer, D. G. Whitten, J. Am. Chem. Soc. 95, 5939 (1973).
- [3] G. M. Brown, F. R. Hopf, T. J. Meyer, D. G. Whitten, J. Am. Chem. Soc. 97, 5385 (1975).
- [4] M. Zerner, M. Gouterman, H. Kobayashi, Theor. Chim. Acta 6, 363 (1966).
- [5] J. C. Cheng, G. A. Osborne, P. J. Stephens, W. A. Eaton, Nature (London) 241, 193 (1973).
- [6] A. Vogler, B. Rethwisch, H. Kunkely, J. Hüttermann, J. O. Besenhard, Angew. Chem. 90, 1004 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 12 (1978).
- [7] A. Vogler, B. Rethwisch, H. Kunkely, unveröffentlicht.
- [8] J. Subramanian in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, Amsterdam 1975, Kap. 13.

Enantiomerie und Diastereoisomerie bei bishelicalen Bilatrien-Dimeren im Kristallgitter

Von Harald Lehner, Silvia E. Braslavsky und Kurt Schaffner^[*]

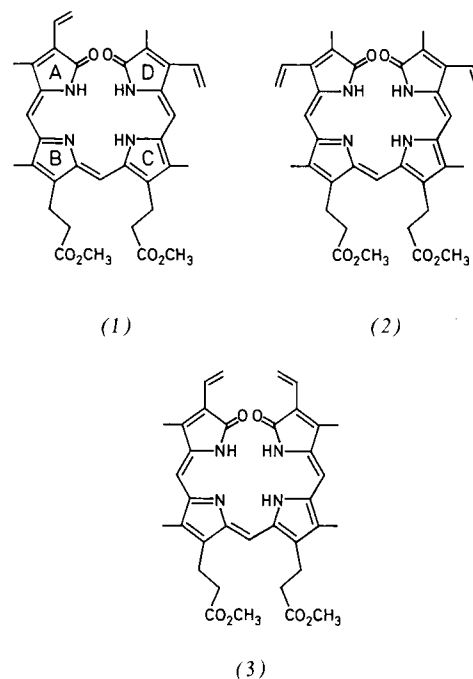
Bilatriene der *all-Z-all-syn*-Konfiguration sind im Kristallgitter normalerweise helical^[1,2]. Darüber hinaus bilden zwei Moleküle bei geeigneter Struktur durch intermolekulare N—H...O-Brücken eine Art dimere Helix. Sofern die Einzelhelices C₂-Symmetrie besitzen, was immer dann der Fall ist, wenn das Substitutionsmuster der Ringe A und B mit dem der Ringe D bzw. C übereinstimmt, ist nur eine dimere Helix möglich; sie hat ein Inversionszentrum und ist damit achiral.

Strukturdaten^[1,3] des unsymmetrisch substituierten Bilverdin-dimethylesters (1) zeigen Fehlernordnungen für die Atomlagen der Substituenten, die bisher nicht befriedigend erklärt worden sind. Infolge der unsymmetrischen Substitution besitzen die Einzelhelices kein Symmetrieelement (C₁). Es läßt sich jedoch eine Helixrichtung definieren, z. B. von Ring A nach Ring D. Sie wirkt als Isomerieerzeugende: Es sind nunmehr vier Helix-Kombinationen möglich, (M*)-(A), (P*)-(A), (B) und (C).



(B) und (C) sind achiral und stehen zueinander sowie zu den Enantiomeren (M*)-(A) und (P*)-(A) in einer Diastereoisomeriebeziehung^[5]. Wenn die Substituenten die C₂-Symmetrie des Bilatriengerüsts nur unwesentlich stören, sind die Energieunterschiede von (A), (B) und (C) gering, und es kann

erwartet werden, daß sie mit vergleichbaren Wahrscheinlichkeiten im Kristallverband koexistieren. Wenn aber zwei oder drei der bishelicalen Formen gleichzeitig auftreten, können sie bei der Röntgen-Strukturanalyse Fehlernordnungen vortäuschen.



Wir prüften unsere Vorstellungen an Bilverdin-dimethylester (1). Die Ringe A und D in (1) unterscheiden sich lediglich in der Stellung der Substituenten; damit ist weitgehende Erhaltung der C₂-Symmetrie des Gerüsts zu erwarten. Eine neuere Röntgen-Strukturanalyse^[1] zeigte zwar ein Fehlernordnungsverhalten dieser Substituenten, doch ist die Homogenität des verwendeten Kristalls nicht zweifelsfrei erwiesen^[6]. Die Röntgen-Strukturanalyse^[3] an isomerenfreiem (1)^[4] ergab jetzt das qualitativ gleiche^[1] Fehlernordnungsverhalten.

Dasselbe Resultat wäre allerdings auch mit einem 1:1-Komplex aus (2) und (3) erhalten worden. Diese Möglichkeit wurde durch das folgende Isotopenverdünnungsexperiment ausgeschlossen. [D₆]- (1)^[7] und (2) wurden in gleichen Mengen zusammen in heißem Chloroform gelöst und sodann chromatographisch getrennt^[4]. Die Isomere zeigten keine Änderung des Deuterierungsgrades (270 MHz-¹H-NMR, MS), womit die isomere Homogenität unserer Röntgenprobe erwiesen ist.

Die Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse – Fehlernordnung der Ring-A/D-Substituenten von (1) – erscheinen somit durch eine weitgehend unterschiedslose Kopf-Kopf-, Kopf-Schwanz- und Schwanz-Schwanz-Dimerisierung der Einzelhelices interpretierbar, d. h. durch das Vorliegen mehrerer diastereoisomerer und/oder enantiomerer Doppelhelices. – Eine ähnliche Situation könnte sich beim Bilirubin mit „ridge-tile“-Konformation finden^[8].

Eingegangen am 15. September 1978 [Z 107]

[*] Dr. H. Lehner, Prof. Dr. S. E. Braslavsky, Prof. Dr. K. Schaffner ^[+] Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim-Ruhr
Ständige Adresse von H. L.: Institut für Organische Chemie, Universität Wien

[+] Korrespondenzautor.

[1] W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1976, 1457.
[2] J. V. Bonfiglio, R. Bonnett, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, S. C. Naithani, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 829; G. Struckmeier, J. Engel, *ibid.* 1978, 33; W. S. Sheldrick, A. Borkenstein, J. Engel, G. Struckmeier, J. Chem. Res. (M) 1978, 1616, zit. Lit.; G. Struckmeier, U. Thewalt, J.-H. Fuhrhop, J. Am. Chem. Soc. 98, 278 (1976); J. V. Bonfiglio, R. Bonnett, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 83.

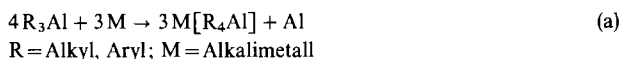
- [3] S. Mohr, Y.-H. Tsay, C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, unveröffentlicht. Wir danken diesen Herren für Diskussionsbeiträge sowie die Mitteilung der Kristalldaten von (1) [4]: Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.419(4)$, $b = 14.609(5)$, $c = 9.790(2)$ Å, $\alpha = 111.82(2)$, $\beta = 90.69(2)$, $\gamma = 97.38(2)^\circ$, $V = 1631.8$ Å³, $Z = 2$. $R = 0.1180$ für 1938 beobachtete Reflexe, $I \geq 2.0\sigma(I)$, Fehlernormverhalten wie in [1]. Verfeinerung von zwei unabhängigen Molekülen in $P1$ ($R = 0.0880$) änderte das Fehlernormverhalten nicht wesentlich.
- [4] S. E. Braslavsky, A. Holzwarth, H. Lehner, K. Schaffner, Helv. Chim. Acta 61, 2219 (1978); H. Lehner, S. E. Braslavsky, K. Schaffner, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, im Druck.
- [5] In Anlehnung an die Cyclostereoisomerie von Catenanen sind (M^*)-(A) und (P^*)-(A) als Cycloenantiomere und (B) und (C) als Cyclo-diastereoisomere anzusprechen; vgl. R. Cruse in E. L. Eliel: Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 215 ff.; H. L. Frisch, E. Wasserman, J. Am. Chem. Soc. 83, 3789 (1961).
- [6] Wir danken Dr. W. S. Sheldrick, für Informationen über Herstellung und Isolierung der röntgenographischen Probe (P. Krüger, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1976).
- [7] $[D_6]-(1)$ wurde durch Veresterung eines Gemisches von Biliverdin-Isomeren mit CD_3OD/D_2SO_4 und anschließende chromatographische Trennung der Ester [4] hergestellt; $F_p = 204-206^\circ C$; Hexadeuterierungsgrad $> 95\%$ laut 270 MHz- 1H -NMR und MS.
- [8] R. Bonnett, J. E. Davies, M. B. Hursthouse, Nature 262, 326 (1976); R. Bonnett, J. E. Davies, M. B. Hursthouse, G. M. Sheldrick, Proc. R. Soc. London B202, 249 (1978).

Dikaliumhexaisobutyldialuminat, ein Komplex mit Al—Al-Bindung

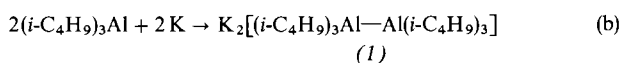
Von Heinz Hoberg und Siegfried Krause^[*]

Die Enthalogenierung von Diisobutylaluminiumhalogeniden mit Alkalimetallen kann zu Tetraisobutyldialuminium führen^[1].

Diese Beobachtung regte uns dazu an, auch die bekannte, bei $110^\circ C$ unter Al-Abscheidung verlaufende Reaktion (a)^[2] auf isolierbare Zwischenprodukte zu untersuchen.



Wird Triisobutylaluminium mit Kalium in einem unpolaren Lösungsmittel, z. B. Hexan, bei $20^\circ C$ umgesetzt, so unterbleibt die Al-Abscheidung vollständig. Wir konnten in 63 % Ausbeute das neuartige Dikaliumhexaisobutyldialuminat (1) isolieren, das eine Al—Al-Bindung enthält.



Das braune, kristalline (1)^[3] ($F_p = 40^\circ C$) ist in organischen Lösungsmitteln (Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran) gut löslich und ist sowohl im kristallinen als auch solvatisierten Zustand diamagnetisch. Die in Benzol vaporimetrisch ermittelte relative Molekülmasse von 483 (ber. 475) bestätigt die Summenformel. Die Solvolyse mit $n-C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OD$ ergibt $i-C_4H_9D$ und D_2 im Molverhältnis 5.94:1 (ber. 6:1). In Lösung erfolgt ionische Dissoziation; dies zeigt der Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit ($\kappa = 2.87 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; 0.2 M Lösung, THF, $20^\circ C$) mit der von Komplexen wie $K[(i-C_4H_9)_4Al]$ ($\kappa = 4.0 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

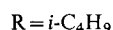
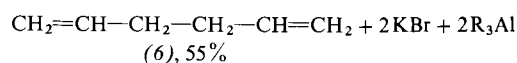
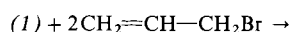
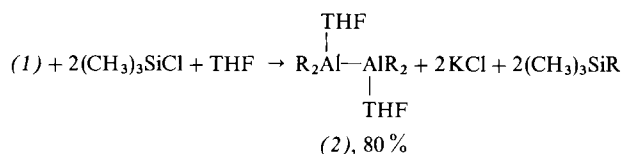
Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von (1) lassen magnetische Äquivalenz der sechs $i-C_4H_9$ -Gruppen bei $20^\circ C$ erkennen. Bis $-70^\circ C$ ($[D_8]$ -Toluol) werden die Signale nicht aufgespalten, wodurch eine verbrückende Assoziation^[4] auszuschließen ist. Die Hochfeldverschiebung der α -Protonen durch die Komplexbildung entspricht den Erwartungen (Tabelle 1).

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Hoberg, Dr. S. Krause
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 1325, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Tabelle 1. 1H - und ^{13}C -NMR-Signale von $i-C_4H_9$ -Al-Verbindungen in $[D_6]$ -Benzol bei $20^\circ C$ ($R = i-C_4H_9$).

	R_3Al	$K[R_4Al]$	$K_2[R_3Al-AlR_3]$ (1)
$\delta(^1H)$ (Al—CH ₂)	0.28 (d)	−0.25 (d)	−0.30 (d)
$\delta(^{13}C)$ (Al—C)	25.3 (s)	26.4 (br.)	27.2 (s)

(1) verhält sich gegenüber Elektrophilen ambifunktionell. Mit Trimethylchlorsilan in THF bleibt die Al—Al-Bindung erhalten; das Produkt (2) kann als Bistetrahydrofuran-Addukt von Tetraisobutyldialuminium angesehen werden. Dagegen reagiert (1) mit Allylbromid wie die Alkalimetall-Aromaten-Komplexe^[5] zu 1,5-Hexadien (3) und $(i-C_4H_9)_3Al$.



Elektronenaffine Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Anthracen, Biphenyl bzw. Cyclooctatetraen) übernehmen von (1) Elektronen unter Bildung von Radikalanionen bzw. Dianionen. Dabei wird $(i-C_4H_9)_3Al$ freigesetzt.

Die Spektren sowie das chemische und physikalische Verhalten von (1) lassen den Schluß zu, daß die beiden Al-Atome eine σ -Wechselbeziehung eingehen.

Arbeitsvorschrift

Zu 16.5 g (422.0 mmol) Kalium (Kugeln, ϕ ca. 1 mm) in 900 ml Hexan werden bei $-30^\circ C$ unter kräftigem Rühren 83.7 g (104.7 ml, 422.0 mmol) Triisobutylaluminium so langsam zutropft (ca. 8 h), daß die Kaliumkugeln nicht zusammenbacken. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt. Das Kalium löst sich allmählich auf, wobei unter Braunfärbung ein viskoses Produkt entsteht. Nach ca. 3 Wochen wird die überstehende Phase abgetrennt; der Rückstand wird in ca. 300 ml Toluol aufgenommen und die Lösung vom unumgesetzten Kalium abfiltriert. Man kühlt auf $-78^\circ C$, filtriert über eine Kühlfritte und trocknet die Kristalle bei 10^{-3} Torr. Ausbeute 65.6 g (133.0 mmol, 63.0 %) (1) · 0.2 Toluol. IR (KBr): keine Al—H-Valenzschwingungen um 1800 cm^{-1} ^[6]. 1H -NMR (Bruker WP 80 FT; $[D_6]$ -Benzol, 80 MHz, TMS): $\delta = 7.10$ (d, 0.5 H, C_6H_5), 2.17 + 2.12 (m, 1.3 H, $C_6H_5-CH_3$, CH), 1.3 (d, 6.0 H, CH_3), −0.3 (d, 1.9 H, CH_2); ^{13}C -NMR (Varian-XL-100-15; $[D_6]$ -Benzol, 25.2 MHz, ext. TMS): $\delta = 27.2$ (C—Al), 28.65 (CH), 29.82 (CH_3).

Eingegangen am 4. Oktober 1978 [Z 109 a]

- [1] H. Hoberg, S. Krause, Angew. Chem. 88, 760 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 694 (1976).
- [2] F. Hein, E. Petzchner, K. Wagler, F. A. Segitz, Z. Anorg. Allg. Chem. 141, 161 (1924); A. V. Grosse, J. M. Mavity, J. Org. Chem. 5, 106 (1940).
- [3] (1) enthält 0.2 mol Kristalltoluol (1H -NMR).
- [4] E. G. Hoffmann, Trans. Faraday Soc. 58, 642 (1962).
- [5] H. F. Ebel, A. Lüttringhaus in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1970, Bd. 13/1, S. 378.
- [6] G. Schomburg, E. G. Hoffmann, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 61, 1110 (1957).