

Entwicklung und Durchführung von Synthesen solch komplexer, empfindlicher Glycopeptide von großer praktischer Bedeutung, weil er die Bedingungen definiert, unter denen die leistungsfähigen, bewährten *tert*-Butylschutzgruppen beim Aufbau der polyfunktionellen Glycokonjugate eingesetzt werden können. Er erklärt auch die beobachtete Stabilität von *O*-Glycosid-Bindungen in Synthesen von Serin- und Threonin-Glycopeptiden^[13] und die erstaunliche Stabilität der Intersaccharid-Bindung in Chitobiosyl-*N*-Glycopeptiden sogar gegenüber starken Säuren^[14].

Das C-terminal deblockierte Glycopeptid **12** wird mit dem Tripeptidester **13** zum Trisaccharid-Hexapeptid **14**^[15] verknüpft. **14** ist das erste sowohl über *N*- als auch über C-terminale Deblockierung hergestellte Fucose-haltige Trisaccharid-Glycopeptid und entspricht einer Partialstruktur der Verknüpfungsregion des Hüllproteins eines Leukämie-Virus^[16].

Eingegangen am 20. Juli 1988 [Z 2875]

- [1] Übersicht: M. C. Glick in E. F. Walborg, Jr. (Hrsg.): *Glycoproteins and Glycolipids in Disease Processes* (ACS Symp. Ser. 80 (1978)), S. 404.
 [2] a) A. Kobata, K. Yamashita, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 821; b) K. Yamashita, J. Ueda, M. Kuroki, Y. Matsuoka, A. Kobata, *Proc. 8th Int. Symp. Glycoconjugates* (Houston, Texas, USA 1985).
 [3] R. U. Lemieux, K. B. Hendriks, R. V. Stick, K. James, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4056.
 [4] C. Unverzagt, *Dissertation*, Universität Mainz 1988; über die Einzelheiten der Synthese wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.
 [5] C. H. Bolton, L. Hough, M. Y. Khan, *Biochem. J.* 101 (1966) 184.
 [6] B. Belleau, G. Malek, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1651.
 [7] a) H. Kunz, C. Unverzagt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 436; b) H. Kunz, H. Waldmann, C. Unverzagt, *Pept. Proc. Eur. Pept. Symp. 19th 1986* (1987), 615.
 [8] E. M. Taga, A. Waheed, R. L. van Etten, *Biochemistry* 23 (1984) 815.
 [9] R. Johansson, B. Samuelsson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1984, 2371.
 [10] Die Mpm-Gruppe wurde bereits in der Synthese eines analogen Fuco-syl-Chitobiose-Trisaccharids eingesetzt: H. H. Lee, D. A. Schwartz, J. F. Harris, J. P. Carver, J. J. Krepinski, *Can. J. Chem.* 64 (1986) 1912.
 [11] W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.* 103 (1970) 788.
 [12] W. G. Overend, C. W. Rees, J. S. Sequeira, *J. Chem. Soc.* 1962, 3429.
 [13] a) V. Verez Bencomo, P. Sinaý, *Carbohydr. Res.* 116 (1983) C9; b) H. Paulsen, M. Schultz, J. D. Klamann, B. Waller, M. Paal, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 2028.
 [14] H. Kunz, H. Waldmann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 883.
 [15] **14**: $[\alpha]_D^{25} = -42.3$ (0.1, MeOH); $R_f = 0.60$ (CHCl₃/MeOH = 5/1); FAB-MS: m/z 1632 ($M+1$), 1654 ($M+Na$); 100MHz-¹³C-NMR (CD₃ODMSO): $\delta = 172.0-169.0$ (C=O), 155.5 (Urethan-C), 133.4 (=CH), 116.9 (H₂C=), 99.3 (C-1'), 95.1 (C-1''), 80.4 (C₄ von *t*Bu), 77.5 (C-1), 66.5 (β -C, Thr), 36.7 (β -C, Asn), 22.5 (NAc), 21.5 (δ -C, Leu), 20.6-20.3 (OAc), 19.3 (γ -CH₃, Thr), 180 (CH₃, Ala), 15.3 (CH₃, Fuc). C-1 und C-1' sind die anomeren C-Atome der GlcNAc-Einheiten am reduzierenden bzw. nicht-reduzierenden Ende der Chitobiose.
 [16] M. Schlüter, D. Linder, R. Geyer, *Carbohydr. Res.* 138 (1985) 305.

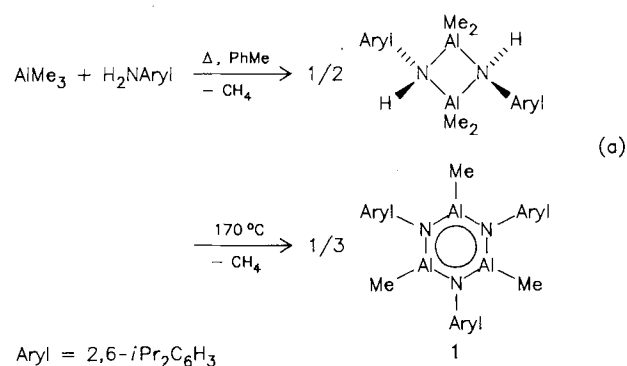
Synthese und Struktur von [MeAlN(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)₃]₃: Ein Aluminium-Stickstoff-Analogon von Borazol**

Von Krista M. Waggoner, Håkon Hope und Philip P. Power*

Die Poly(*N*-alkyliminoalane) (RAINR')_n bilden eine interessante Klasse von Aluminium-Stickstoff-Verbindungen^[1]. Sie sind höchst bemerkenswert wegen der Vielfalt und Neuartigkeit ihrer Strukturen, meist dreidimensionale Al-N-Gerüste, in denen sowohl die Al- als auch die N-Atome vierfach koordiniert sind. In der einfachsten Struk-

tur liegt als Grundgerüst ein regulärer Al₄N₄-Kubus vor, so z. B. in (PhAlNPh)₄^[2]. Es wurden auch höher aggregierte Verbindungen (RAINR')_n mit $n \leq 16$ beschrieben, und von einer Reihe derartiger Verbindungen mit H sowie unterschiedlichen Alkyl- und Arylgruppen als Substituenten R und R' sind für $n = 4, 6, 7$ und 8 die Strukturen bekannt^[1]. Bisher wurde jedoch noch über keine Aggregate mit $n < 4$ berichtet. Solche Aggregate wären aber von besonderem Interesse, da sie Al-N-Mehrfachbindungen (z. B. für $n = 1$) sowie möglicherweise ein aromatisches Ringsystem (für $n = 3$) aufweisen sollten.

Wir berichten nun über das erste trimere Iminoalan **1**, das röntgenstrukturanalytisch sowie ¹H- und ²⁷Al-NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Verbindung **1** wurde in hoher Ausbeute in Form farbloser Kristalle über eine zweistufige Eliminierungsreaktion aus AlMe₃ und 2,6-*i*Pr₂C₆H₃NH₂ erhalten [Gl. (a)].



Die Struktur von **1** im Kristall^[3] ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Sie weist einen zentralen planaren sechsgliedrigen Ring auf, in dem Al und N alternieren und die durchschnittliche Bindungslänge 1.78 Å beträgt. Die Al- und die N-gebundenen C-Atome sind coplanar mit dem zentralen Ring. Der Al-N-Abstand in höheren Polyiminoalanen liegt zwischen 1.89 und 1.96 Å^[1]. Da dies immer

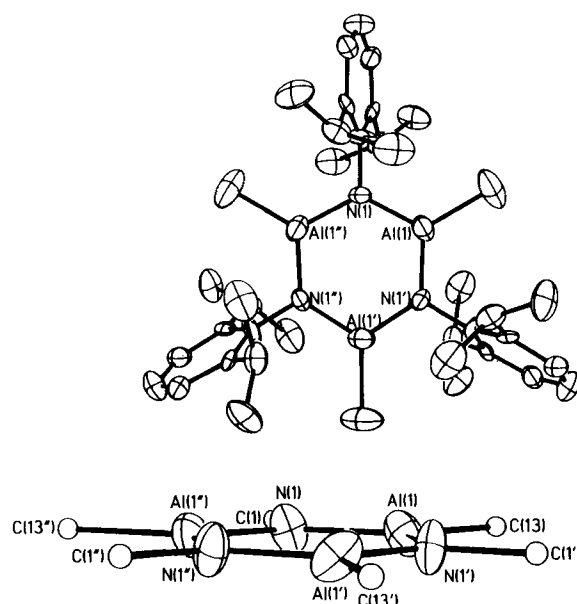


Abb. 1. Zwei Ansichten der Struktur von **1** im Kristall (H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al(1)-N(1) 1.782(4), Al(1)-C(13) 1.978(15), N(1)-C(1) 1.442(14); N(1)-Al(1)-N(1') 115.3(5), Al(1)-N(1)-Al(1'') 124.7(5). Der Diederwinkel zwischen dem Al₃N₃- und dem C(1)-Ring beträgt 75.2°.

[*] Prof. P. P. Power, K. M. Waggoner, Prof. H. Hope
 Department of Chemistry, University of California
 Davis, CA 95616 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert. Wir danken R. A. Bartlett und Dr. M. M. Olmstead für hilfreiche Diskussionen und experimentelle Unterstützung.

Werte für vierfach koordinierte Al- und N-Zentren sind, war für **1** eine Bindungsverkürzung zu erwarten. Leider stehen bisher nur sehr wenige Verbindungen mit dreifach koordinierten Al- und N-Zentren für Vergleiche zur Verfügung. Eine der wenigen Verbindungen ist $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, deren Al-N-Bindungslänge 1.78 Å beträgt^[4]. Es sind offensichtlich noch weitere Strukturdaten zur Al-N-Bindung nötig, um das Ausmaß der Bindungsverkürzung in **1** richtig beurteilen zu können.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** bestätigt die röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung, da das Verhältnis von Al-gebundenen Me- zu Arylgruppen 1:1 ist. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett bei $\delta = 168$ ($\nu_{1/2} = 8800$ Hz), das verglichen mit den Signalen dreidimensionaler Polyiminoalane^[5] geringfügig tieffeldverschoben ist. Diese ^{27}Al -NMR-Daten sind in Einklang mit der niedrigeren Koordinationszahl und der asymmetrischen Umgebung des Aluminiumzentrums in **1**.

1 ist isoelektronisch mit den kürzlich synthetisierten Boraphosphabenzolen (RBPR')^[6,7]. Es ist deshalb bemerkenswert, daß die Al-N-Bindungen in **1** beträchtlich kürzer sind als die B-P-Bindungen der Boraphosphabenzole (1.84 Å). Dieser Unterschied könnte teilweise im stärker ionischen Charakter des Al-N-Paars begründet sein. Verbindung **1** ist darüber hinaus das Al-Gegenstück eines substituierten Borazols^[8]; sie scheint aber viel reaktiver als Borazole zu sein, denn sie zersetzt sich augenblicklich in Gegenwart von Luft- oder Wasserspuren.

Obwohl der Betrag der Al-N-Bindungslängen und der Bindungslängenausgleich eine Delokalisierung nahelegen, ist noch keine definitive Aussage über den aromatischen Charakter von **1** möglich. Für die verwandten B_3P_3 -Ringe gibt es ^1H -NMR-spektroskopische Hinweise auf einen Ringstrom^[7]. Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** weist dagegen keine ungewöhnlichen Verschiebungen auf, die einen Ringstrom nahelegen würden. Vorläufige Berechnungen^[9] der Ringsysteme B_3P_3 und Al_3N_3 deuten in beiden Fällen auf eine starke Delokalisierung hin. Eindeutige Schlußfolgerungen sind jedoch erst nach der erfolgreichen Synthese und Charakterisierung weiterer Al_3N_3 -Verbindungen möglich.

Experimentelles

13 mL einer 2.0 M Lösung von AlMe_3 in Toluol (26 mmol) wurden bei Raumtemperatur und unter Luft- und Wasserausschluß zu einer Lösung von 4.9 mL (26 mmol) 2,6-Diisopropylanilin in 50 mL Toluol getropft. Die Lösung wurde 20 h refluxiert. Einengen im Vakuum auf ca. 20 mL führte zu farblosen Kristallen von $[\text{Me}_2\text{AlNH}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ (Ausbeute: 4.8 g (79%); $\text{Fp} = 135^\circ\text{C}$). Bei deren Erhitzen auf 170°C trat unter Schaumbildung CH_4 aus. Nach ca. 10 min war die Gasentwicklung beendet, und festes **1** wurde nahezu quantitativ erhalten. $\text{Fp} = 272^\circ\text{C}$. Die Kristalle für die Strukturuntersuchung wurden durch Kristallisation aus Hexan erhalten. – 300 MHz- ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.94$ (m; Aryl-H), 3.38 (sept.; CH), 1.18 (d, $J = 9$ Hz; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), -0.38 (Al-CH₃).

Eingegangen am 27. Juli 1988 [Z 2888]

[1] E. Wiberg, A. May, *Z. Naturforsch. B* 10 (1955) 232; S. Amirkhalili, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1206, zit. Lit.; M. Cesari, S. Cucinella in I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): *The Chemistry of Inorganic Homo and Heterocycles, Vol. 1*, Academic Press, London 1987, Kapitel 6.

[2] T. R. R. McDonald, W. S. McDonald, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 1619.

[3] Kristalldaten von **1** (130 K, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71069$ Å)): $a = 19.035(6)$ Å, $c = 20.422(7)$ Å, trigonal, $P\bar{3}c1$, $Z = 6$, 1609 unabhängige Reflexe beobachtet ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.10$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfer 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53394, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2279.

[5] H. Nöth, P. Wolfgardt, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 637.

[6] H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1270.

[7] H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

[8] So gesehen könnte für den $(\text{AlN})_3$ -Ring der Trivialname Alumazol gerechtfertigt sein.

[9] W. Hehre, persönliche Mitteilung.

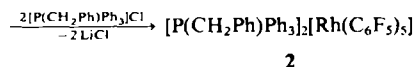
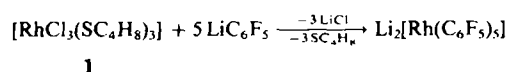
Neue anionische Arylkomplexe von Rh^{III} : $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_5]^{2-}$ und $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{CO})]^{2-}$

Von Maria P. García*, Luis A. Oro und Fernando J. Lahoz

Anionische Übergangsmetallkomplexe sind aufgrund ihrer Reaktivität gegenüber organischen Molekülen einerseits und als wertvolle Ausgangsverbindungen für die Synthese von homo- und heteronuclearen Übergangsmetallclustern andererseits von besonderem Interesse^[1,2]. Die stabilsten Alkyl- und Arylübergangsmetallverbindungen sind diejenigen mit π -Acceptorliganden wie PR_3 , $\text{P}(\text{OR})_3$, AsR_3 etc. Bisher konnten unseres Wissens von Rhodium durch Transmetallierung nur Komplexe mit bis zu drei Alkyl- oder Arylgruppen hergestellt werden (z. B. $[\text{RhMe}_3(\text{PMe}_2)_3]^{[3]}$). Des weiteren wurde berichtet, daß die Arylierung von Ausgangsverbindungen ohne π -Acceptoren zu anionischen Übergangsmetallkomplexen führen kann^[4]. Obwohl Pentahalogenarylkomplexe stabiler sind als ihre unsubstituierten Analoga, sind nur wenige derartige Komplexe bekannt^[5].

Diese Überlegungen haben uns veranlaßt, die Arylierung von Rhodiumverbindungen, die keine Liganden aus der fünften Hauptgruppe enthalten, mit LiC_6F_5 im Überschuß zu untersuchen, um so zu anionischen Arylkomplexen zu gelangen.

Die Reaktion von **1** mit LiC_6F_5 im Überschuß (1:8) liefert eine Lösung, die das Anion $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_5]^{2-}$ enthält; dieses kann durch Zugabe eines Salzes mit sperrigem Kation als **2** kristallisiert werden. Der Komplex **2**, der erste anio-



nische homoleptische Rh^{III} -Komplex, reagiert nicht mit PPh_3 , Pyridin oder $\text{P}(\text{OMe})_3$; mit CO tritt bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 augenblicklich Reaktion ein, wobei eine blaßgelbe Lösung resultiert ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2065 \text{ cm}^{-1}$). Die spektroskopischen Daten (IR und ^{19}F -NMR) des Feststoffes, der nach Aufarbeitung der Lösung erhalten wird, zeigen, daß es sich um eine Mischung aus **2** und einer anderen neuen Verbindung – vermutlich **3** – handelt (^{19}F -



NMR in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$: neue Signale bei $\delta = -105.7$ (*o*-F) und -167.9 (*m*- und *p*-F)). **3** ist vermutlich das Intermediat eines Carbonylierungsprozesses, da eine längere Behandlung von **2** mit CO in CH_2Cl_2 (oder THF) in der Siedehitze zu einer neuen Spezies mit einer CO-Streck-

[*] Dr. M. P. García, Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. F. J. Lahoz
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza – C.S.I.C.
E-50009 Zaragoza (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde vom C.A.I.C.Y.T. (Spanien) gefördert.