

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 Glykokonjugate eingesetzt werden können. Er erklärt auch die beobachtete Stabilität von *O*-Glycosid-Bindungen in Synthesen von Serin- und Threonin-Glycopeptiden<sup>[13]</sup> und die erstaunliche Stabilität der Intersaccharid-Bindung in Chitobiosyl-*N*-Glycopeptiden sogar gegenüber starken Säuren<sup>[14]</sup>.

Das C-terminal deblockierte Glycopeptid **12** wird mit dem Tripeptidester **13** zum Trisaccharid-Hexapeptid **14**<sup>[15]</sup> 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 Leukämievirus<sup>[16]</sup>.

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. I* 1984, 2371.
- [10] Die MpM-Gruppe wurde bereits in der Synthese eines analogen Fucosyl-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);  $R_f = 0.60$  ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 5/1$ ); FAB-MS:  $m/z$  1632 ( $M + 1$ ), 1654 ( $M + \text{Na}$ ); 100MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 172.0$ –169.0 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 155.5 (Urethan-C), 133.4 (=CH), 116.9 ( $\text{H}_2\text{C}-$ ), 99.3 ( $\text{C}-1'$ ), 95.1 ( $\text{C}-1'$ , Fuc), 80.4 ( $\text{C}_q$  von  $t\text{Bu}$ ), 77.5 ( $\text{C}-1$ ), 66.5 ( $\beta\text{-C}$ , Thr), 36.7 ( $\beta\text{-C}$ , Asn), 22.5 ( $\text{NAC}$ ), 21.5 ( $\delta\text{-C}$ , Leu), 20.6–20.3 ( $\text{OAc}$ ), 19.3 ( $\gamma\text{-CH}_3$ , Thr), 180 ( $\text{CH}_3$ , Ala), 15.3 ( $\text{CH}_3$ , Fuc).  $\text{C}-1$  und  $\text{C}-1'$  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.

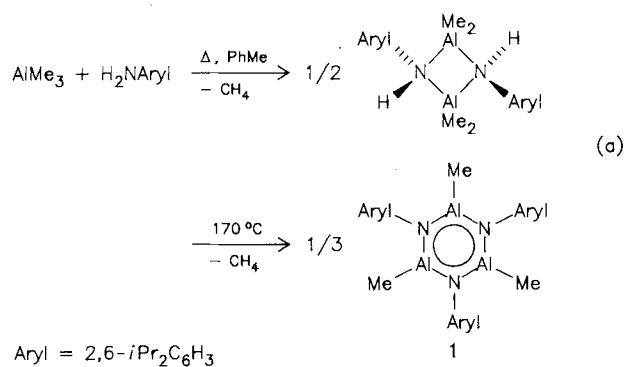
## Synthese und Struktur von $[\text{MeAlN}(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3$ : Ein Aluminium-Stickstoff-Analogon von Borazol\*\*

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

Die Poly(*N*-alkyliminoalane) ( $\text{RAINR}'_n$ ) bilden eine interessante Klasse von Aluminium-Stickstoff-Verbindungen<sup>[1]</sup>. 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 Struktur

liegt als Grundgerüst ein regulärer  $\text{Al}_4\text{N}_4$ -Kubus vor, so z. B. in  $(\text{PhAlNPh})_4$ <sup>[2]</sup>. Es wurden auch höher aggregierte Verbindungen  $(\text{RAINR}')_n$  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<sup>[1]</sup>. 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  $^1\text{H}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMRspektroskopisch charakterisiert wurde. Verbindung **1** wurde in hoher Ausbeute in Form farbloser Kristalle über eine zweistufige Eliminierungsreaktion aus  $\text{AlMe}_3$  und  $2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$  erhalten [Gl. (a)].



Die Struktur von **1** im Kristall<sup>[3]</sup> 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 liegt zwischen 1.89 und 1.96 Å<sup>[1]</sup>. Da dies immer

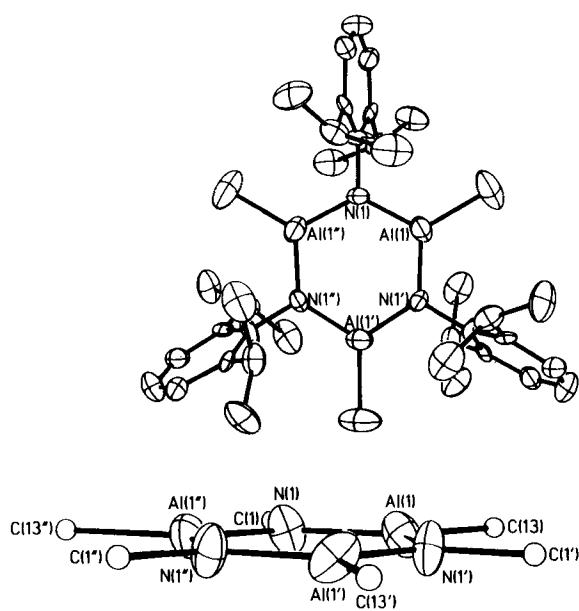


Abb. 1. Zwei Ansichten der Struktur von **1** im Kristall (H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al(1)-N(1) 1.782(4), Al(1)-C(13) 1.978(15), N(1)-C(1) 1.442(14); N(1)-Al(1)-N(1') 115.3(5), Al(1)-N(1)-Al(1') 124.7(5). Der Diederwinkel zwischen dem Al<sub>3</sub>N<sub>3</sub>- 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<sup>[4]</sup>. Es sind offensichtlich noch weitere Strukturdaten zur Al-N-Bindung nötig, um das Ausmaß der Bindungsverkürzung in **1** richtig beurteilen zu können.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** bestätigt die röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung, da das Verhältnis von Al-gebundenen Me- zu Arylgruppen 1:1 ist. Das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett bei  $\delta = 168$  ( $\nu_{1/2} = 8800$  Hz), das verglichen mit den Signalen dreidimensionaler Polyiminoalane<sup>[5]</sup> geringfügig tieffeldverschoben ist. Diese  $^{27}\text{Al}$ -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 ( $\text{RBPR}'_3$ )<sup>[6,7]</sup>. 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<sup>[8]</sup>; 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  $\text{B}_3\text{P}_3$ -Ringe gibt es  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Hinweise auf einen Ringstrom<sup>[7]</sup>. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** weist dagegen keine ungewöhnlichen Verschiebungen auf, die einen Ringstrom nahelegen würden. Vorläufige Berechnungen<sup>[9]</sup> der Ringsysteme  $\text{B}_3\text{P}_3$  und  $\text{Al}_3\text{N}_3$  deuten in beiden Fällen auf eine starke Delokalisierung hin. Eindeutige Schlüssefolgerungen sind jedoch erst nach der erfolgreichen Synthese und Charakterisierung weiterer  $\text{Al}_3\text{N}_3$ -Verbindungen möglich.

## Experimentelles

13 mL einer 2.0 M Lösung von  $\text{AlMe}_3$  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. Einen im Vakuum auf ca. 20 mL führte zu farblosen Kristallen von  $[\text{Me}_2\text{AlNH}(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$  (Ausbeute: 4.8 g (79%);  $\text{Fp} = 135^\circ\text{C}$ ). Bei deren Erhitzen auf  $170^\circ\text{C}$  trat unter Schaumbildung  $\text{CH}_4$  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. - 300MHz- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.94$  (m; Aryl-H), 3.38 (sept.; CH), 1.18 (d,  $J = 9$  Hz;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), -0.38 (Al-CH<sub>3</sub>).

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, 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-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53394, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [4] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2279.

- [5] H. Nöth, P. Wolfhardt, *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 gerechtifiziert sein.
- [9] W. Hehre, persönliche Mitteilung.

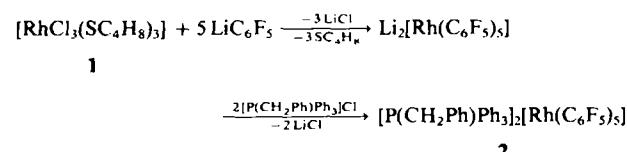
## Neue anionische Arylkomplexe von Rh<sup>III</sup>: $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_5]^{2-}$ und $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{CO})_2]^{3-}$

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

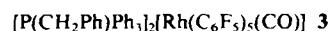
Anionische Übergangsmetallkomplexe sind aufgrund ihrer Reaktivität gegenüber organischen Molekülen einerseits und als wertvolle Ausgangsverbindungen für die Synthese von homo- und heteronuclearen Übergangsmetallclustern andererseits von besonderem Interesse<sup>[1,2]</sup>. Die stabilsten Alkyl- und Arylübergangsmetallverbindungen sind diejenigen mit  $\pi$ -Acceptorliganden wie  $\text{PR}_3$ ,  $\text{P}(\text{OR})_3$ ,  $\text{AsR}_3$  etc. Bisher konnten unseres Wissens von Rhodium durch Transmetallierung nur Komplexe mit bis zu drei Alkyl- oder Arylgruppen hergestellt werden (z.B.  $[\text{RhMe}_3(\text{PMMe}_3)_3]^{13}$ ). Des Weiteren wurde berichtet, daß die Arylierung von Ausgangsverbindungen ohne  $\pi$ -Acceptoren zu anionischen Übergangsmetallkomplexen führen kann<sup>[4]</sup>. Obwohl Pentahalogenarylkomplexe stabiler sind als ihre unsubstituierten Analoga, sind nur wenige derartige Komplexe bekannt<sup>[5]</sup>.

Diese Überlegungen haben uns veranlaßt, die Arylierung von Rhodiumverbindungen, die keine Liganden aus der fünften Hauptgruppe enthalten, mit  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  im Überschuß zu untersuchen, um so zu anionischen Arylkomplexen zu gelangen.

Die Reaktion von **1** mit  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  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<sup>III</sup>-Komplex, reagiert nicht mit  $\text{PPh}_3$ , Pyridin oder  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ; mit CO tritt bei Raumtemperatur in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  augenblicklich Reaktion ein, wobei eine blaßgelbe Lösung resultiert ( $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2065 \text{ cm}^{-1}$ ). Die spektroskopischen Daten (IR und  $^{19}\text{F}$ -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 ( $^{19}\text{F}$ -



NMR in  $[\text{D}_6]$ 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (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.