

Typs - $\Delta$ F-X1- $\Delta$ F-X2- zeigt den Einfluß der Aminosäurereste X1 und X2 auf die Gesamtkonformation der Dehydrooligopeptide. Weitere Studien sind notwendig, um den Einfluß des Dehydrophenylalaninrestes auf die Konformation von Peptiden zu verstehen und um sein konformationseinschränkendes Verhalten mit dem des Aib-Restes zu vergleichen.

## Experimentelles

Synthese von Boc-Ala- $\Delta$ Phe-Ala-OCH<sub>3</sub>: Eine Lösung von HCl · H-Ala-OCH<sub>3</sub> (0.77 g, 5.5 mM) und Triethylamin (0.8 mL, 5.5 mM) in Dichlormethan (10 mL) wurde zu einer Lösung von Boc-Ala- $\Delta$ Phe-Azalacton [2i] (1.56 g, 5 mM) in Dichlormethan (10 mL) gegeben, und es wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Ethylacetat gelöst, mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, Wasser, Sproz. Zitronensäure und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Eindampfen und Kristallisation aus Diethylether/Petrolether wurde reines Tripeptid erhalten. Ausbeute: 1.8 g (87%); Schmp. 97–99 °C; R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH, 9:1) 0.85, R<sub>f</sub> (n-Butanol/Essigsäure/H<sub>2</sub>O, 4:1:1) 0.89. <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.76 (1H, s, NH ΔPhe), 7.43 (1H, d, NH Ala(3)), 7.4–7.3 (6H, m, aromatische Protonen und C<sup>6</sup>H ΔPhe), 5.08 (1H, d, NH Ala(1)), 4.68 (1H, m, C<sup>6</sup>H Ala(3)), 4.19 (1H, m, C<sup>6</sup>H Ala(1)), 3.75 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 1.43 (3H, d, C<sup>6</sup>H<sub>3</sub>, Ala(3)), 1.41 (12H, d, Boc Me<sub>3</sub> und C<sup>6</sup>H<sub>3</sub> Ala(1)).

1: Entfernen der Schutzgruppe von Boc-Ala- $\Delta$ Phe-Ala-OCH<sub>3</sub> mit Trifluoresigssäure(TFA)/Dichlormethan (1:1, v/v) bei Raumtemperatur, Einengen und Waschen des ölichen Rückstands mit Ether gibt TFA · H-Ala- $\Delta$ Phe-Ala-OCH<sub>3</sub>. Boc-Pro- $\Delta$ Phe-Azalacton [2i] (1.22 mg, 3.5 mM) und TFA · H-Ala- $\Delta$ Phe-Ala-OCH<sub>3</sub> (1.5 g, 3.5 mM) wurden wie oben beschrieben umgesetzt. Man erhält das reine Pentapeptid nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser. Ausbeute: 1.7 g (74%); Schmp. 236–238 °C; R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH, 9:1) 0.71, R<sub>f</sub> (n-Butanol/Essigsäure/H<sub>2</sub>O, 4:1:1) 0.93. <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub> mit Spuren von (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ = 9.49 (1H, s, NH ΔPhe(2)), 8.71 (1H, s, NH ΔPhe(4)), 8.12 (1H, d, NH Ala(3)), 7.3 (1H, d, NH Ala(5)), 7.26–7.09 (12H, m, aromatische Protonen und 2C<sup>6</sup>H von ΔPhe (2) und ΔPhe(4)), 4.37 (1H, m, C<sup>6</sup>H Ala(5)), 4.26 (1H, m, C<sup>6</sup>H Ala(3)), 4.03 (1H, m, C<sup>6</sup>H Pro(1)), 3.53 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.09 (1H, m, C<sup>6</sup>H Pro(1)), 1.81 (2H, m, C<sup>6</sup>H & C<sup>6</sup>H Pro(1)), 1.39 (3H, d, C<sup>6</sup>H<sub>3</sub>, Ala(5)), 1.29 (12H, d, Boc Me<sub>3</sub> und C<sup>6</sup>H<sub>3</sub> Ala(3)).

Kristallstrukturanalyse: Farblose, prismatische Einkristalle wurden durch Einengen einer Lösung des Peptids (C<sub>35</sub>H<sub>43</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, M<sub>r</sub> = 661.75) in Methanol/Aceton erhalten. Die Kristalle gehören zur monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub> mit  $a$  = 14.365(2),  $b$  = 9.931(2),  $c$  = 25.787(2) Å,  $\beta$  = 104.03(1) $^\circ$ ,  $V$  = 3569 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.23 g cm<sup>-3</sup>.

Die Röntgenintensitätsdaten wurden bei 21 °C mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Ni-gefilterter Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 1.5418 Å) aufgenommen.  $\omega$ - $2\theta$ -Scanmethode bis zu einem Bragg-Winkel von 60°; es wurden 5881 Einzelreflexe gemessen, von denen 5205 mit  $|F_o| > 3\sigma(|F_c|)$  als beobachtet gewertet und in der Strukturanalyse verwendet wurden. Die Intensitäten dreier Standardreflexe, die in regelmäßigen Abständen während der Messung überwacht wurden, zeigten keine signifikanten Änderungen, wodurch die elektronische und Kristallstabilität bewiesen ist. Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden bei den Daten berücksichtigt; eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden mit dem Programmsystem SHELX86 [8] gelöst und mit dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert, mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome. Alle Wasserstoffatome wurden auf der Grundlage der Stereochemie auf idealisierte Positionen gesetzt und nur in Strukturfaktorberechnungen berücksichtigt. Die Gütefaktoren waren  $R$  = 0.056 und  $R_w$  = 0.069. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen (A und B). Die Moleküldimensionen und die Konformation dieser beiden Moleküle sind nahezu gleich. Eine Überlagerung der Gerüstatome dieser beiden Moleküle nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führt zu einer durchschnittlichen Standardabweichung von 0.09 Å, was die Ähnlichkeit der Moleküle beweist. Deshalb wurden in der Diskussion die Durchschnittswerte der Strukturparameter verwendet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 26. Oktober 1993 [Z 6452]

[1] a) K. Noda, Y. Shimohigashi, N. Izumiya in *The Peptides*, Vol. 5, (Hrsg.: E. Gross, J. Meienhofer), Academic Press, New York, 1983, S. 285; b) G. Jung, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1051; c) E. Gross, J. L. Morell, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 4634.

[2] a) A. Gupta, A. Bharadwaj, V. S. Chauhan, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2* 1990, 1911; b) E. Ciszak, G. Peitrzynski, B. Rzeszotarska, *Int. J. Peptide Protein Res.* 1992, 39, 218; c) A. Gupta, V. S. Chauhan, *ibid.* 1993, 41, 421; d) V. Busetti, M. Crisma, C. Toniolo, S. Salvadori, G. Balboni, *Int. J. Biol. Macromol.* 1992, 14, 23; e) A. C. Bach II, L. M. Giersch, *Biopolymers* 1986, 25, S175; f) P. Narula, B. Khandelwal, T. P. Singh, *ibid.* 1991, 31, 987; g) V. S. Chauhan, K. K. Bhandary *Int. J. Peptide Protein Res.* 1992, 39, 223; h) O.

Pieroni, A. Fissi, C. Pratesi, P. A. Temussi, F. Ciardelli, *Biopolymers* 1993, 33, 1; i) K. K. Bhandary, V. S. Chauhan, *ibid.* 1993, 33, 209; j) K. R. Rajashankar, S. Ramakumar, V. S. Chauhan, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 9225; k) M. R. Ciajolo, A. Tuzi, C. R. Pratesi, A. Fissi, O. Pieroni, *Biopolymers* 1990, 30, 911; l) M. R. Ciajolo, A. Tuzi, C. R. Pratesi, A. Fissi, O. Pieroni, *Int. J. Peptide Protein Res.* 1991, 38, 539.

[3] M. L. English, C. H. Stammer, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1978, 83, 1464.

[4] a) P. Kaur, G. K. Patnaik, R. Raghubar, V. S. Chauhan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1992, 65, 3412; b) Y. Shimohigashi, M. L. English, C. H. Stammer, T. Costa, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1982, 104, 583.

[5] C. M. Venkatachalam, *Biopolymers* 1968, 6, 1425.

[6] I. L. Karle, P. Balaaram, *Biochemistry* 1990, 29, 6747.

[7] a) C. Toniolo, E. Benedetti, *Trends Biochem. Sci.* 1991, 16, 350; b) B. D. Blasio, V. Pavone, M. Saviano, A. Lombardi, F. Nastri, C. Pedone, E. Benedetti, M. Crisma, M. Anzolin, C. Toniolo, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6273; c) I. L. Karle, J. Flippin Anderson, M. Sukumar, P. Balaaram, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1987, 84, 5087; d) V. Moretti, G. Valle, M. Crisma, G. M. Bonora, C. Toniolo, *Int. J. Biol. Macromol.* 1992, 14, 178; e) G. Valle, R. Bardi, A. M. Piazzesi, M. Crisma, C. Toniolo, G. Cavicchioni, K. Uma, P. Balaaram, *Biopolymers* 1991, 31, 1669; f) M. Crisma, G. Valle, G. M. Bonora, C. Toniolo, G. Cavicchioni, *Int. J. Peptide Protein Res.* 1993, 41, 553.

[8] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1990, 46, 467.

[9] Y. V. Venkatachalam, P. Balaaram, *Biopolymers* 1981, 20, 1137.

[10] B. V. V. Prasad, P. Balaaram, *Int. J. Biol. Macromol.* 1982, 4, 99.

[11] E. Benedetti in *Proc. Fifth Peptide Am. Symp.* (Hrsg.: M. Goodman, J. Meienhofer), Wiley, New York, 1977, S. 257.

[12] J. Singh, J. M. Thornton, *FEBS Lett.* 1985, 191, 1.

[13] a) R. Bosch, G. Jung, H. Schmitt, G. M. Sheldrick, W. Winter, *Angew. Chem.* 1984, 96, 440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 450; b) T. S. Cameron, A. W. Hanson, A. Taylor, *Cryst. Struct. Commun.* 1982, 11, 321.

[14] A. Tuzi, M. R. Ciajolo, G. Guarino, P. A. Temussi, A. Fissi, O. Pieroni, *Biopolymers* 1993, 33, 1111.

[15] R.-P. Hummel, C. Toniolo, G. Jung, *Angew. Chem.* 1987, 99, 1180; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 1150.

## 11,12-Bis(diethylamino)nonatriafulvalen, das erste „aromatische“ Nonafulven \*\*

Shengyong Chai und Markus Neuenschwander \*

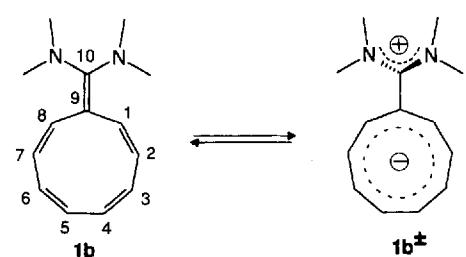
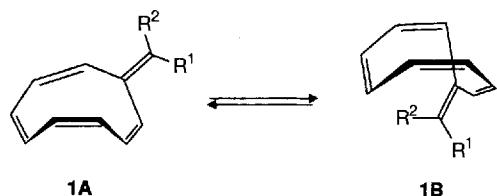
NMR-Untersuchungen zeigen, daß unpolare Nonafulvene einschließlich der Stammverbindung **1a**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, olefinische Verbindungen (charakterisiert durch deutlich alternierende Bindungslängen und einen nichtebenen Neunring) sind<sup>[1]</sup>. Infolge des Gleichgewichts **1A** ⇌ **1B** sind für R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> vier Paare von Ringprotonen und von Ring-Kohlenstoffatomen äquivalent: H-1/H-8, H-2/H-7, H-3/H-6, H-4/H-5 bzw. C-1/C-8, C-2/C-7, C-3/C-6, C-4/C-5. Zudem treten die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale bei δ ≈ 5.4 bis 6.4 bzw. δ ≈ 115 bis 132 auf und ändern ihre Lage zwischen –100 und +20 °C praktisch nicht. Ein auffällig anderes Verhalten zeigt das erste isolierte Nonafulven **1b**, dessen Spektren sich bei Variation der Temperatur oder der Solvenspolarität stark ändern<sup>[2, 3]</sup>. Dies läßt sich mit einem Gleichgewicht zwischen dem nichtebenen olefinischen **1b** und dem ebenen dipolaren **1b**<sup>±</sup><sup>[4]</sup> erklären, wobei **1b**<sup>±</sup> bei tiefen Temperaturen oder in polaren Solventien begünstigt wird<sup>[5]</sup>; sehr ähnlich verhalten sich Natrium-nonafulvenolate<sup>[6]</sup>.

Bis heute waren Nonafulvene, welche zwischen –100 und 20 °C und auch in unpolaren Lösungsmitteln in der dipolaren

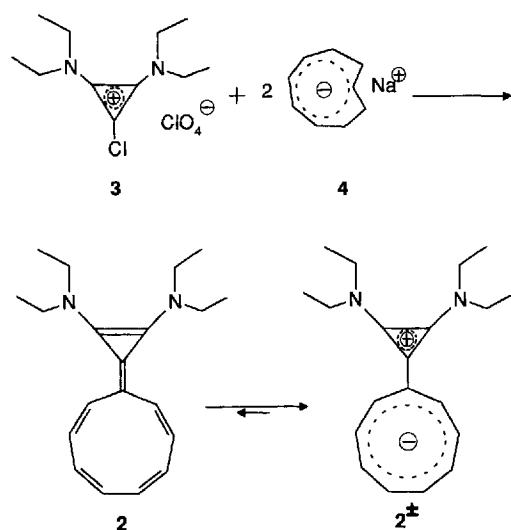
[\*] Prof. Dr. M. Neuenschwander, Dr. S. Chai  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)  
Telefax: Int. + 31/631-4499

[\*\*] Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 20-37336.93) für finanzielle Unterstützung.

Form  $\mathbf{1}^\pm$  vorliegen, unbekannt. Die Grundzustands-Energie von  $\mathbf{1}^\pm$  (das durch einen eingebneten Neunring charakterisiert wird) sollte deutlich tiefer liegen als diejenige der nictiebenen olefinischen Struktur  $\mathbf{1}$ ; somit sollte die Struktur  $\mathbf{1}$  durch Solvens- und Temperatureffekte nicht begünstigt werden.



Wir prüften mehrere Synthesewege zu dipolaren Nonafulvenen<sup>[7]</sup>; ein attraktiver Plan besteht in der Synthese von  $\mathbf{2}$ : Der Vergleich von Calicenen (Pentatriafulvalen)<sup>[8]</sup> und Pentafulvenen zeigt beispielsweise, daß Substituenten an der Cyclopropengruppe einen stärkeren Elektronendonator-Effekt<sup>[9, 10]</sup>, aber schwächere sterische Effekte als die gleichen Substituenten an der exocyclischen Methylengruppe bewirken. – Tatsächlich ergibt die Umsetzung von 1-Chlor-2,3-bis(diethylamino)cyclopropenylum-perchlorat  $\mathbf{3}$ <sup>[11]</sup> mit Natrium-(*Z,Z,Z,E*)-cyclononatetraenid  $\mathbf{4}$  im Molverhältnis 1:2 bei  $-60^\circ\text{C}$  in THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> blaßgelbe Kristalle von  $\mathbf{2}$  mit einer Ausbeute von 54%<sup>[12]</sup>.



Die Struktur  $\mathbf{2}^\pm$  ist in Einklang mit den spektroskopischen und analytischen Daten<sup>[13]</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur) liegen die Signale aller Ringprotonen zwischen  $\delta = 7.3$  und 7.0 und sind demnach gegenüber denen von unpolaren Nonafulvenen<sup>[11]</sup> um  $\Delta\delta \approx 1.2$  zu tiefem Feld verschoben. Ferner sind die chemischen Verschiebungen der

Protonen der NEt<sub>2</sub>-Gruppen ( $q$  bei  $\delta = 3.68$  und  $t$  bei  $\delta = 1.39$ ) denjenigen von  $\mathbf{3}^{[14]}$  sehr ähnlich. Die Analyse des komplexen AA'BB'XX'YY'-Spektrums der Ringprotonen von  $\mathbf{2}^\pm$  (Abb. 1, unten) ergibt nach Iteration und Simulation (Abb. 1, oben) einen Satz von vier fast gleich großen <sup>3</sup>J-Kopplungskonstanten sowie von überraschend kleinen Fernkopplungen<sup>[15]</sup>. Außerdem werden die chemischen Verschiebungen und das Aufspaltungsmuster der Ringprotonen durch Variation der Temperatur ( $-50$  bis  $+50^\circ\text{C}$ ) oder Lösungsmittelwechsel praktisch nicht beeinflußt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Resultate lassen sich überzeugend mit einer dipolaren Cyclopropenilio-cyclononatetraenid-Struktur  $\mathbf{2}^\pm$  erklären, welche durch einen eingebneten Neunring charakterisiert wird. Diese Aussage wird durch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren gestützt: Die Signale der Neunring-C-Atome erfahren wegen der negativen Ladung gegenüber denen von unpolaren Nonafulvenen<sup>[11]</sup> eine mittlere Hochfeld-Verschiebung von  $\Delta\delta = 16$  und ändern überdies im Bereich zwischen  $-50$  und  $+50^\circ\text{C}$  ihre Lage nicht ( $\Delta\delta = 0.9$ ).

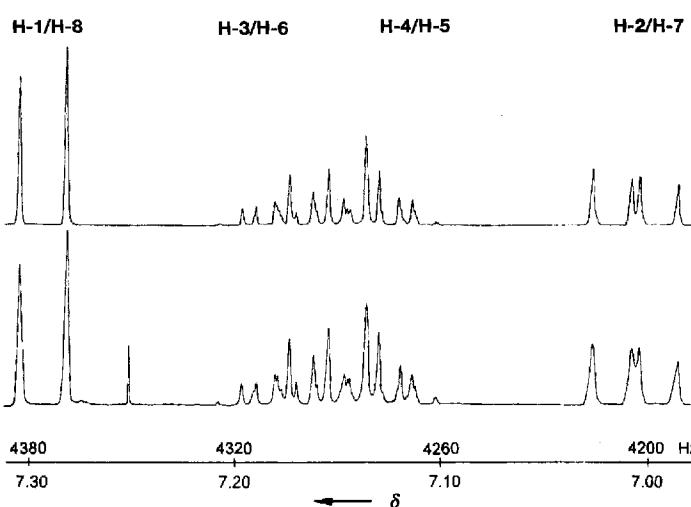


Abb. 1. Dehnung der Signale der Ringprotonen von  $\mathbf{2}^\pm$ : unten: experimentelles Spektrum; oben: Simulation mit den Werten von [15].

Zum Vergleich des NMR-spektroskopischen Verhaltens von  $\mathbf{2}^\pm$  und  $\mathbf{1b}$ , für welches ein temperaturabhängiges Gleichgewicht des Typs  $\mathbf{1b} \rightleftharpoons \mathbf{1b}^\pm$  nachgewiesen worden ist, sind die NMR-Daten der beiden Verbindungen in Abbildung 2 zusammengestellt<sup>[16]</sup>. Bei Raumtemperatur und in unpolaren Lösungsmitteln wie CDCl<sub>3</sub> verhält sich  $\mathbf{1b}$  wie ein nictiebenes olefinisches Nonafulven: Die <sup>1</sup>H-chemischen Verschiebungen liegen zwischen  $\delta = 5.4$  und 6.3<sup>[21]</sup>, die vicinalen <sup>3</sup>J-Kopplungen alternieren sehr stark<sup>[1, 3]</sup>, und die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen von C-1 bis C-8 liegen in einem recht breiten Bereich um  $\delta = 120$ . Mit abnehmender Temperatur (und zunehmender Bedeutung von  $\mathbf{1b}^\pm$ ) verschieben sich die <sup>1</sup>H-NMR-Signale nach  $\delta = 6.9$  bis 7.3<sup>[22]</sup>, die Werte der <sup>3</sup>J-Kopplungen über formale Einfachbindungen von  $\mathbf{1b}$  nehmen enorm zu<sup>[1, 2]</sup>, und die Signale von C-1 bis C-8 verschieben sich gegen  $\delta = 110$ <sup>[17]</sup>.

Alle NMR-Parameter des Nonatriafulvalens  $\mathbf{2}$  (vgl. Abb. 2 unten) stimmen mit den entsprechenden Werten von  $\mathbf{1b}$  im Tieftemperatur-Bereich weitgehend überein<sup>[18]</sup> (der durch die dipolare Struktur  $\mathbf{1b}^\pm$  bestimmt wird). Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Werte von  $\mathbf{2}$  nicht von der Solvenspolarität oder der Temperatur abhängen. Damit wird klar, daß 11,12-Bis(diethylamino)nonatriafulvalen  $\mathbf{2}$  im gesamten untersuchten Temperaturbereich (von  $-50$  bis  $+50^\circ\text{C}$ ) und in allen unter-

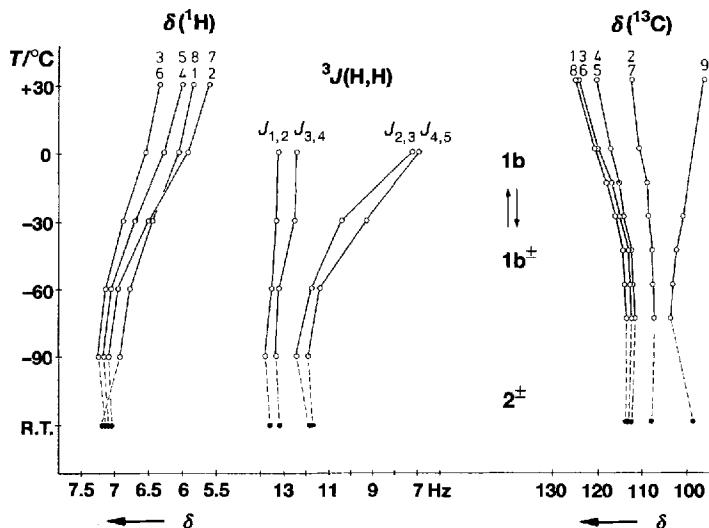


Abb. 2. NMR-Parameter des Nonatriafulvalens **2** verglichen mit denjenigen von 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven **1b** [1–3]. R.T. = Raumtemperatur.

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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 5 mL THF gelöst und auf -60 °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 °C gerührt, sodann mit 20 mL gekühltem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan-Gemisch (1:1) versetzt. Man röhrt weitere 10 min bei -78 °C und zentrifugiert 10 min bei -30 °C mit 4000 U min<sup>-1</sup>. Die resultierende Lösung wird bei -40 °C/0.1 mbar eingeengt, wonach gelbe Kristalle verbleiben. Umkristallisation aus 6 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (2:1) unter Ar bei -70 °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 °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 ΔG zwischen **1b** und **1b<sup>±</sup>** so klein, daß je nach Lösungsmittel oder Temperatur die eine oder die andere Struktur begünstigt wird. Für **1b** → **1b<sup>±</sup>** ergeben UV-Messungen ΔH° = -6.5 kcal mol<sup>-1</sup> und ΔS° = -22 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> [3].
- [6] Beispielsweise stehen Natrium-10-methylnonafulven-10-olat und Natrium-acetylcyclononatetraenid miteinander im Gleichgewicht: ΔH° = -6.9 kcal mol<sup>-1</sup>; ΔS° = -30 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>; 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(CHCl<sub>3</sub>, 25 °C). λ<sub>max</sub> (ε) = 407 (8650), 290 (12900), 255 (8590) nm; IR (KBr, 25 °C): ν = 2970 m-s, 2930 m, 2870 w, 1915 m, 1538 s, 1485 w, 1435 w-m.

1415 m-s, 1380 m-s, 1360 m-s, 1345 m-s, 1300 m-s, 1215 w-m, 1190 m, 1075 w, 870 w, 685 w, 615 m cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 7.29 (m, 2 H), 7.17 (m, 2 H), 7.12 (m, 2 H), 7.00 (m, 2 H), 3.68 (q, 8 H); 1.39 (t, 12 H) [14, 15]; <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 0 °C): δ = 128.9 s, 128.7 s, 113.5 d, 113.2 d, 112.4 d, 107.4 d, 97.8 s, 47.4 t, 14.7 q; MS: Hochauflösungs-MS von **M<sup>+</sup>**: 296.2257 (ber. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N: 296.2253).

[14] <sup>1</sup>H-NMR von **3** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, δ-Werte): N-CH<sub>2</sub>: 3.52 (q, 4 H), 3.49 (q, 4 H); N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>: 1.33 (t, 6 H) und 1.29 (t, 6 H). Analog zu **3** erhält man für die N-CH<sub>2</sub>- und N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-Gruppen von **2** bei -50 °C aufgrund der gehinderten Rotation je zwei Multiplets; τ<sub>c</sub> = -25 °C für die N-CH<sub>2</sub>-Gruppen, ΔG<sup>‡</sup> = 11.5 kcal mol<sup>-1</sup>. Dies ist der einzige temperaturabhängige Prozeß, der im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** zwischen -80 und +50 °C beobachtet wird.

[15] Ergebnisse der <sup>1</sup>H-NMR-Analyse von **2** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, δ-Werte): H-1,8: 7.29; H-2,7: 7.00; H-3,6: 7.17; H-4,5: 7.12. <sup>3</sup>J-Kopplungen: J<sub>1,2</sub> = J<sub>7,8</sub> = 13.58; J<sub>2,3</sub> = J<sub>6,7</sub> = 11.78; J<sub>3,4</sub> = J<sub>5,6</sub> = 13.16; J<sub>4,5</sub> = 11.70 Hz. <sup>4</sup>J-Kopplungen: J<sub>1,3</sub> = J<sub>6,8</sub> = 0.12; J<sub>1,8</sub> = 0.21; J<sub>2,4</sub> = J<sub>5,7</sub> = 0.15; J<sub>3,5</sub> = J<sub>4,6</sub> = 0.15 Hz.

[16] Man beachte, daß alle NMR-Parameter von unpolaren Nonafulvenen einschließlich **1a**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, denjenigen von **1b** in CDCl<sub>3</sub> 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** → **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 Neunring-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** (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) stimmt mit demjenigen von **1b** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -80 °C) [3] praktisch überein.

[19] CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, [D<sub>6</sub>]Benzol, [D<sub>8</sub>]THF, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, [D<sub>6</sub>]Aceton, CD<sub>3</sub>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 Al<sub>3</sub>N<sub>2</sub>-Heterocyclus \*\*

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 (MeAlNC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, einem Al-N-Heterocuban, das aus AlMe<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> 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 [MeAlN(2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>3</sub> (x = 3) hat den bisher geringsten Oligomerisationsgrad. Diese Verbindung weist einen sechsgliedrigen Al<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Ring auf und wird wegen der sechs π-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. + 511/39-3373

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