

**14j:** In eine Lösung von **11j** (831 mg, 2 mmol) in wasserfreiem  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  5/1 (6 mL) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  10 min trockenes HCl eingeleitet. Danach wurde das Reaktionsgemisch 2 Tage bei  $4^\circ\text{C}$  stehen gelassen. Der nach Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  ausfallende Feststoff wurde getrocknet und mit 5proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (8 mL) und  $\text{CHCl}_3$  (20 mL) versetzt. Es wurde schnell ausgeschüttelt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in  $\text{MeOH}$  (7 mL) gelöst,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (150 mg) in  $\text{H}_2\text{O}$  (1.5 mL) zugegeben und das Gemisch 3.5 h bei  $65^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Abkühlen wurden die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch getrennt (RP18-Kieselgel, Gradient von  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{MeOH}$ ). Ausbeute 40%; farbloses Pulver; Schmp.  $177\text{--}181^\circ\text{C}$ ; IR (KBr);  $\tilde{\nu}$  = 1701 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1678 ( $\text{C}=\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 1.68 (m, 2 H), 1.98 (m, 2 H), 2.45 (m, 1 H), 2.77 (m, 1 H), 3.47 (d,  $J=7.8$  Hz, 1 H), 3.56 (m, 1 H), 3.76 (t,  $J=8.3$  Hz, 1 H), 4.22 (d,  $J=8.5$  Hz, 1 H), 4.33 (s, 2 H), 6.02 (s, 2 H), 6.67, 6.88 (AB,  $J=7.8$  Hz, 2 H), 6.70 (s, 1 H), 7.44, 7.71 (AB,  $J=8.2$  Hz, 4 H), 9.08 (s, 2 H), 9.38 (s, 2 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 23.0, 29.0, 41.2, 48.6, 50.3, 67.4, 67.5, 101.0, 108.1, 108.2, 121.2, 126.5, 127.5, 128.7, 145.6, 146.6, 147.2, 165.4, 175.4, 178.1; ESI(Elektrospray)-MS:  $m/z$ : 433.4 ( $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 100%); befriedigende C,H,N,Cl-Analyse.

Eingegangen am 12. April 1995 [Z 7884]

**Stichworte:** Azomethin-Ylide · Cycloadditionen · Enzym-Inhibitoren · Thrombin

- [1] a) B. R. Peterson, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1688–1690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1625–1628; b) V. Alcazar, F. Diederich, *ibid.* **1992**, *104*, 1503–1505 bzw. **1992**, *31*, 1521–1523; c) F. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [2] I. V. Kurinov, R. W. Harrison, *Struct. Biol.* **1994**, *1*, 735–743.
- [3] M. C. E. van Dam-Mieras, A. D. Muller in *Blood Coagulation* (Hrsg.: R. F. A. Zwaal, H. C. Hemker), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 1–11.
- [4] a) W. Bode, I. Mayr, U. Baumann, R. Huber, S. R. Stone, J. Hofsteenge, *EMBO J.* **1989**, *8*, 3467–3475; b) D. W. Banner, P. Hadváry, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 20085–20093; c) K. Hilpert, J. Ackermann, D. W. Banner, A. Gast, K. Gubernator, P. Hadváry, L. Labler, K. Müller, G. Schmid, T. B. Tschopp, H. van de Waterbeemd, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 3889–3901.
- [5] Chymotrypsinogen-Numerierung [4a].
- [6] a) D. H. Rich in *Perspectives in Medicinal Chemistry* (Hrsg.: B. Testa, W. Fuhrer, E. Kyburz, R. Giger), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, VCH, Weinheim, **1993**, S. 15–25; b) R. Hirschmann, K. C. Nicolaou, S. Pietranico, E. M. Leahy, J. Salvino, B. Arison, M. A. Cichy, P. G. Spoors, W. C. Shakespeare, P. A. Sprengeler, P. Hamley, A. B. Smith III, T. Reisine, K. Raynor, L. Maechler, C. Donaldson, W. Vale, R. M. Freidinger, M. R. Cascieri, C. D. Strader, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12550–12568; c) P. Y. S. Lam, P. K. Jadhav, C. J. Eyermann, C. N. Hodge, Y. Ru, L. T. Bacherel, J. L. Meek, M. J. Otto, M. M. Rayner, Y. N. Wong, C.-H. Chang, P. C. Weber, D. A. Jackson, T. R. Sharpe, S. Erickson-Vitanen, *Science* **1994**, *263*, 380–384.
- [7] Insight II, Version 2.3.0: San Diego, Biosym Technologies, **1993**; Discover, Version 2.9.5: San Diego, Biosym Technologies, **1994**; Vorgehensweise beim Modeling: Das als Inhibitor vorgesehene Molekül wird Geometrie-optimiert und an der für den Enzym-Inhibitor-Komplex in etwa erwarteten Position in das Enzym eingepaßt. Die Enzymkoordinaten wurden fixiert und der Inhibitor anschließend im Enzym Energie-minimiert.
- [8] a) O. Tsuge, S. Kanemasa, M. Ohe, S. Takenaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 4079–4089; b) R. Grigg, S. Thianpatanagul, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 180–181; c) R. Grigg, S. Surendrakumar, S. Thianpatanagul, D. Vipond, *ibid.* **1987**, *47*–49.
- [9] Alle neuen Verbindungen ergaben befriedigende analytische Ergebnisse.
- [10] G. Wagner, I. Wunderlich, *Pharmazie* **1977**, *32*, 76–79.
- [11] Übersicht zu Azomethin-Yliden: O. Tsuge, S. Kanemasa, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1989**, *45*, 231–347.
- [12] 12b:  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$ : farblose Plättchen, Kristalldimensionen  $0.4 \times 0.4 \times 0.3$  mm;  $M_r = 359.43$ ; triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $a = 9.352(8)$ ,  $b = 10.004(7)$ ,  $c = 10.882(9)$  Å,  $\alpha = 95.55(6)$ ,  $\beta = 94.39(7)$ ,  $\gamma = 110.73(7)^\circ$ ,  $V = 941.0(13)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.269$  g cm $^{-3}$ , Syntex-P3/V-Diffraktometer (Mo $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å, Graphitmonochromator,  $T = 293$  K), 1885 Reflexe gemessen, davon 1763 unabhängig und 1365 mit  $F > 4.0 \sigma(F)$ ; Lösung mit Direkten Methoden [13], Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop mit auf stereochemischen Kriterien beruhenden Atompositionen),  $R = 0.0471$ ,  $wR = 0.0422$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] Siemens SHELXTL PLUS (VMS), Siemens Analytical Instruments, Madison, USA, **1986**.
- [14] Die Aktivitäten der Thrombin-Inhibitoren wurden nach R. Lottenberg, J. A. Hall, J. W. Fenton, G. M. Jackson, *Thromb. Res.* **1982**, *28*, 313, bestimmt (chromogenes Substrat S-2238).

[15] Die Daten (75% vollständig bis zu einer Auflösung von 3.16 Å) wurden gemessen und verarbeitet wie in Lit. [4b] und [4c] beschrieben. Zur Berechnung der Differenzelektronendichte (Abb. 4) wurden als Koordinaten für Protein und Wasser die von menschlichem Thrombin verwendet (verfeinert bei einer Auflösung von 2.6 Å, siehe Abb. 4 von Lit. [4c]). Trotz der nur mäßigen Qualität der Daten konnte der Bindungsmodus des Inhibitors eindeutig bestimmt werden. Nach der Verfeinerung von Protein und Inhibitor war der kristallographische  $R$ -Wert bei akzeptabler Geometrie 0.129 für 7043 Reflexe mit  $F > \sigma$  (Standardabweichung für die Bindungsängste 0.012 Å, für die Bindungswinkel 2.0°). Die Atome des Inhibitors haben einen durchschnittlichen  $B$ -Wert von 50 Å $^2$ , ein wesentlich höherer Wert als bei den Atomen des Proteins. Entweder sind die Inhibitorpositionen nicht voll besetzt oder er tritt in mehreren ähnlichen Konformationen auf. Wir haben dieses Resultat kürzlich bei höherer Auflösung (1.9 Å) in einer anderen Kristallform (C2) bestätigt. Details dieser besser bestimmten Struktur werden an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

## Rhodium-katalysierte Hydroformylierung innerer Alkine zu $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden\*\*

John R. Johnson, Gregory D. Cuny und Stephen L. Buchwald\*

Während die Hydroformylierung von Alkenen ein intensiv untersuchter und industriell wichtiger Prozeß ist<sup>[1]</sup>, wurde der Hydroformylierung von Alkinen bislang wenig Interesse entgegengebracht. Erste Versuche zur Alkin-Hydroformylierung mit Cobalt- und Rhodiumkatalysatoren führten zur Bildung von gesättigten Aldehyden<sup>[2, 3]</sup>. Diese können entweder, wie bei inneren Alkinen<sup>[3, 4]</sup>, durch Hydrierung der intermediär entstehenden ungesättigten Aldehyde gebildet werden, oder wie im Fall der terminalen Alkine<sup>[3, 5]</sup>, durch die Hydroformylierung eines Alkens aus einer vorgeschalteten Alkin-Hydrierung entstehen.

Nur sehr wenige Arbeiten beschäftigen sich mit der selektiven Hydroformylierung von Alkinen zu ungesättigten Aldehyden. Konjugierte Enine lassen sich in geringen Ausbeuten mit einem Rhodiumkatalysator zu Formylbutadienen hydroformylieren<sup>[6]</sup>. Auch Diphenylacetylen kann unter Hydroformylierungsbedingungen (30 atm CO/H<sub>2</sub>, 80 °C) in geringen bis mäßigen Ausbeuten zu 2,3-Diphenylpropenal umgesetzt werden<sup>[6a, c]</sup>. Jedoch waren Versuche, diesen Reaktionstyp auf andere Alkine zu übertragen, nur wenig erfolgreich<sup>[6c]</sup>. Aus  $\beta$ -Alkinylaminen entstehen in Rhodium-katalysierten Hydroformylierungen substituierte Pyrrole<sup>[7]</sup>, wobei  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde als Zwischenstufen postuliert werden. Ähnliche Carbonylierungsreaktionen von Alkinen sind bekannt: Die Hydrocarboxylierung und die Hydrocarbalkoxylierung von Alkinen gelingt unter Palladiumkatalyse und führt zu (*E*)-konfigurierten ungesättigten Carbonsäuren<sup>[8]</sup> bzw. ungesättigten (*E*)-Carbonsäureestern<sup>[9]</sup>. Mit Rhodiumkatalysatoren wurden Alkine in Gegenwart von Trialkylsilan und CO zu  $\beta$ -Silyl-2-enalen silylformyliert<sup>[10]</sup>, wobei ein hohes Maß an Regioselektivität bei der Umsetzung von terminalen Alkinen erreicht wurde. Disubstituierte Alkine hingegen wurden mit nur geringer Selektivität silylformyliert<sup>[10]</sup>.

[\*] Prof. Dr. S. L. Buchwald, Dr. J. R. Johnson, Dr. G. D. Cuny  
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)  
Telefax: Int. + 617/253-3297  
E-mail: sbuchwal@mit.edu

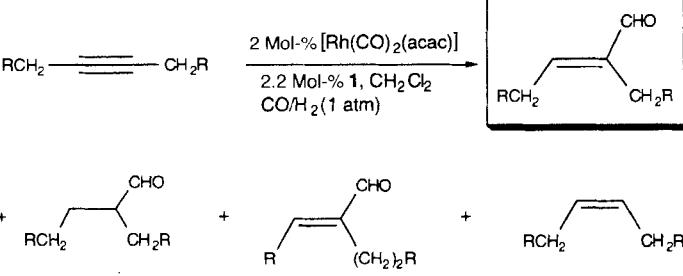
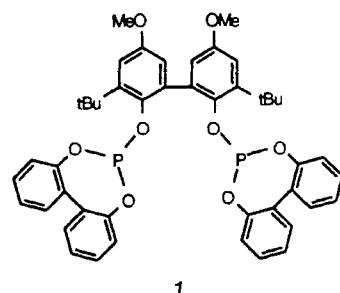
[\*\*] Diese Arbeit wurde von Union Carbide gefördert. G. D. C. dankt der National Science Foundation für ein Doktorandenstipendium, S. L. B. der Alfred P. Sloan Foundation (Fellow) und der Camille and Henry Dreyfus Foundation für ein Teacher-Scholar.

Ein Katalysator, der Alkine stereoselektiv zu konjugierten Aldehyden hydroformylieren kann, ohne dabei größere Mengen des entsprechenden gesättigten Aldehyds oder des nichtcarbonylierten Alkens entstehen zu lassen, wäre eine nützliche Bereicherung in der Synthese trisubstituierter Olefine<sup>[11]</sup>. Wir berichten hier unsere ersten Ergebnisse zur selektiven Hydroformylierung von Alkinen zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden unter milde

den Bedingungen und unter Verwendung eines Katalysatorsystems aus  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  (acac = Acetylacetonat) und **1**.

Wir fanden kürzlich, daß das Katalysatorsystem **1**/ $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$   $\alpha$ -olefinische Substrate mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen regioselektiv zu hydroformylieren vermag<sup>[12]</sup>.

Unter diesen Reaktionsbedingungen führt die analoge Reaktion mit Alkinen hingegen hauptsächlich zur Hydrierung des entstehenden Enals, noch bevor das Alkin vollständig umgesetzt ist. Weitere Untersuchungen ergaben, daß die Überreduktion des konjugierten Olefins unterdrückt werden kann, wenn der Druck auf ca. 1 atm gesenkt wird. In Gegenwart von 2 Mol-%  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ , 2.1 Mol-% **1** und Synthesegas (1:1-Gemisch  $\text{CO}/\text{H}_2$ , 1 atm) bei Raumtemperatur in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Solvens wurden symmetrische Alkine zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden ohne Bildung größerer Mengen der gesättigten Aldehyde umgesetzt (Schema 1, Tabelle 1). NOE-Experimente belegen, daß die



Schema 1.

Stereochemie der Hydroformylierungsprodukte formal aus der *cis*-Addition der Formylgruppe und des Wasserstoffatoms resultiert<sup>[13]</sup>. Die Aldehyde wurden in guten Ausbeuten nach Kugelrohrdestillation oder Säulenchromatographie an Silicagel isoliert.

Genaue Untersuchungen zur Hydroformylierung von 4-Octin deuten darauf hin, daß der gesättigte Aldehyd durch Hydrierung des gewünschten ungesättigten Aldehyds entstehen kann. Wird die Reaktion unter den Standardbedingungen über einen längeren Zeitraum nach vollständigem Verbrauch des Substrats fortgesetzt, so steigt die Konzentration des gesättigten Aldehyds bei gleichzeitiger Abnahme des Enals an und liefert schließlich den vollständig hydrierten Aldehyd als Hauptprodukt. Ganz anders verhalten sich diarylsubstituierte Alkine. Im markantesten Fall, Diphenylacetylen (Tabelle 1, Nr. 5), erfolgt die Hydrierung zum *cis*-Stilben mit einer Reaktionsgeschwindigkeit, die vergleichbar mit der der Hydroformylierung zum 2,3-Diphenyl-2-propenal ist. Nach vollständiger Umsetzung der Ausgangsverbindung betrug das Verhältnis von Enal zu Alken typischerweise 3:1<sup>[14]</sup>. Die zunehmende Reaktionsdauer führt

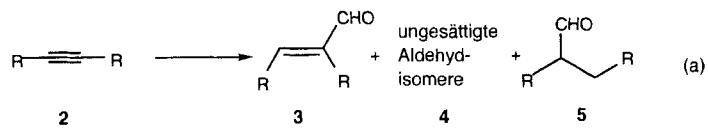


Tabelle 1. Hydroformylierung der symmetrischen Alkine 2 nach Gleichung (a).

Nr.	R	3	4	5
1	$\text{C}_2\text{H}_5$	63 (92)	(4)	(1)
2	$\text{C}_3\text{H}_7$	85 (96)	—	(2)
3	$\text{C}_4\text{H}_9$	90 (97)	(2)	(1)
4 [b]	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	83 (92)	(1)	(4)
5 [c]	Ph	56 (67)	—	3 (3)
6 [d]	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	84 (86)	—	—

[a] Nicht eingeklammerte Werte entsprechen isolierten Ausbeuten, Werte in Klammern den relativen Anteil in Prozent der Rohausbeute (unkorrigierte GC-Werte, durch das Auftreten kleiner Mengen nicht charakterisierter Produkte kann die Summe von 100% abweichen). [b] 4 Mol-%  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  und 4.4 Mol-% **1**. [c] Es wurden 29% (*Z*)-Stilben (GC) gebildet. [d] Es wurden 14% (*Z*)-Olefin (GC) gebildet.

danach zur Hydroformylierung von *cis*-Stilben zu 2,3-Diphenylpropanal und zur Bildung von *trans*-Stilben durch Isomerisierung. Andere, diarylsubstituierte Alkine, zum Beispiel Di(*p*-methoxyphenyl)acetylen (Tabelle 1, Nr. 6), werden in geringerem Maß hydriert und liefern entsprechend höhere Enal-Ausbeuten.

Im Anschluß an die Entwicklung geeigneter Reaktionsbedingungen für die Hydroformylierung symmetrischer Alkine wurde die Regioselektivität der Hydroformylierung unsymmetrischer Alkine untersucht (Tabelle 2). Sowohl sterische als auch elek-

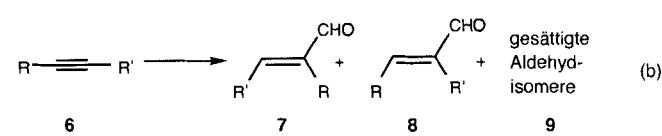


Tabelle 2. Hydroformylierung der unsymmetrischen Alkine 6 nach Gleichung (b).

Nr.	R	R'	Produktverteilung [a]		
			7	8	9
1	Ph	Me	51 (65)	(26)	(4)
2 [b]	Ph		64 (69)	(18)	(5)
3	Ph	<i>t</i> Bu	46 (74)	(14)	
4 [b]	Me	<i>n</i> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		83 [c]	(2)
5 [d]	Me	<i>t</i> Bu	56 (67)	(13)	(11)

[a] Siehe Tabelle 1. [b] 3 Mol-%  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  und 3.3 Mol-% **1**. [c] Isolierte Ausbeute des gereinigten Gemisches aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyd-Regiosomeren in einem Verhältnis von 1.3:1. [d] 4 Mol-%  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  und 4.4 Mol-% **1**.

tronische Faktoren scheinen die Regioselektivität dieser Reaktion zu beeinflussen. So ergab zum Beispiel die Hydroformylierung von 4,4-Dimethyl-2-penten (Tabelle 2, Nr. 5) ein 5:1-Gemisch aus Enal-Produkten, wobei das bevorzugt entstehende Regiosomerk aus dem sterisch weniger gehinderten Vinylrhodium-Isomerk als Zwischenstufe gebildet wird. Im Vergleich dazu ergab die Hydroformylierung von 1-Phenyl-1-propin (Tabelle 2, Nr. 1) ein 2.5:1-Gemisch aus 2-Phenyl-2-butenal und 2-Methyl-3-phenyl-2-propenal. Das Hauptprodukt resultiert dabei aus dem sterisch anspruchsvolleren Alkylrhodiumisomerk<sup>[15]</sup>. Dieses Beispiel belegt auch, daß die kompetitive Hydrierung nicht in nennenswertem Ausmaß stattfindet, wenn mindestens ein Al-

kinsubstituent eine Alkylgruppe ist. Die Hydroformylierung von 2-Octin führte zu einem 1:1-Gemisch aus 2-Methyl-2-octenal und 2-Pentyl-2-butenal, was darauf hindeutet, daß der Katalysator kaum zwischen einer Methyl- und einer *n*-Pentylgruppe unterscheidet.

Wir konnten damit zeigen, daß das Katalysatorsystem aus  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  und **1** der erste selektive, recht allgemein anwendbare Katalysator zur Hydroformylierung innerer Alkine ist, die zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden führt. Mit weiteren Untersuchungen zur Optimierung der Regioselektivität bei unsymmetrischen Alkinsubstraten sollte sich diese Methode zur selektiven Synthese trisubstituierter Olefine ausbauen lassen.

Eingegangen am 27. Februar 1995 [Z 7743]

**Stichworte:** Alkine · Hydroformylierungen · Katalyse · Alkene · Rhodiumverbindungen

- [1] a) J. K. Stille in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, E. I. Fleming), Pergamon, Oxford, 1991, S. 913; b) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, 1992, S. 106–111.
- [2] a) I. Tkatchenko in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, S. 115–157; b) B. Cornils in *New Syntheses with Carbon Monoxide* (Hrsg.: J. Falbe), Springer, New York, 1980, S. 1–181.
- [3] B. Fell, M. Beutler, *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem.* 1976, 29, 149–153.
- [4] a) B. Fell, M. Beutler, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3455–3456; b) C. Botteghi, C. Salomon, *ibid.* 1974, 4285.
- [5] a) H. Greenfield, J. H. Wotiz, I. Wender, *J. Org. Chem.* 1957, 22, 542; b) P. G. M. Wuts, A. R. Ritter, *ibid.* 1989, 54, 5180–5182.
- [6] a) K. Doyama, J. Takashi, S. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 4497–4500; b) K. Doyama, J. Takashi, T. Shiohara, S. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988, 61, 4353–4360; c) E. M. Campi, W. R. Jackson, *Aust. J. Chem.* 1989, 42, 471–478.
- [7] E. M. Campi, W. R. O. Jackson, Y. Nilsson, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 1093–1094.
- [8] D. Zargarian, H. Alper, *Organometallics* 1993, 12, 712–724, zit. Lit.
- [9] a) J. F. Knifton, *J. Mol. Catal.* 1977, 2, 293–299; b) H. Alper, B. Despeyroux, J. B. Woeli, *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 5691–5694.
- [10] a) I. Matsuda, A. Ogiso, S. Sato, Y. Izumi, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 2333–2334; b) I. Ojima, P. Ingallina, R. J. Donovan, N. Clos, *Organometallics* 1991, 10, 38–41; c) M. P. Doyle, M. S. Shanklin, *ibid.* 1993, 12, 11–12, zit. Lit.
- [11] Weiterführende Literatur: S. F. Martin, D. Daniel, R. J. Cherney, S. Liras, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 2523–2525.
- [12] G. D. Cuny, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 2066–2068.
- [13] a) Ein Differenz-NOE-Experiment wurde an dem Produkt der Hydroformylierung von 3-Hexin durchgeführt (Tabelle 1, Nr. 1); b) Wenig oder kein (*Z*)-Isomer wurde bei der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung des Reaktionsgemisches beobachtet; c) A. Stefani, G. Consiglio, C. Botteghi, P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 1058–1063.
- [14] 2,3-Diphenyl-2-propenal, das zunächst gebildete Produkt, wurde unter diesen Reaktionsbedingungen nicht hydriert.
- [15] Diese Regiochemie ähnelt der, die bei der Hydroformylierung von Styrol beobachtet wird: R. Lazzaroni, A. Raffaelli, R. Settambolo, S. Bertozzi, G. Vitulli, *J. Mol. Catal.* 1989, 50, 1, zit. Lit.

## (Sr<sub>6</sub>N)[Ga<sub>5</sub>] und (Ba<sub>6</sub>N)[Ga<sub>5</sub>]: Verbindungen mit diskreten (M<sub>6</sub>N)-Oktaedern und [Ga<sub>5</sub>]-Clustern \*\*

Gerhard Cordier, Matthias Ludwig, Dagmar Stahl, Peter C. Schmidt und Rüdiger Kniep \*

Intermetallische ternäre Verbindungen aus Erdalkalimetall, Erdmetall und einem Element der Gruppe 15 sind in ihrer Mehrzahl elektrovalent aufgebaut und enthalten komplexe Anionen (z.B. Ca<sub>3</sub>[AlSb<sub>3</sub>]<sup>[11]</sup>). Auch Stickstoff als leichtestes Element der Gruppe 15 beteiligt sich als Ligand am Aufbau von kovalenten Anionenverbänden (z.B. Sr<sub>3</sub>[Al<sub>2</sub>N<sub>4</sub>]<sup>[12]</sup>). Gleichzeitig tendieren jedoch die Nitrido-Stickstoffatome dazu, als isolierte (ionische) Spezies die Zentren von Koordinationspolyeder zu besetzen, die allein aus Erdalkalimetall-Kationen gebildet werden. Solche Strukturelemente mit insgesamt positiver Ladung wurden in neuerer Zeit als (M<sub>6</sub>N)-Oktaeder (M = Erdalkalimetall-Kation) aus einer Reihe von Nitridoverbindungen bekannt: Isolierte (M<sub>6</sub>N)-Oktaeder liegen in der Kristallstruktur von Na<sub>16</sub>Ba<sub>6</sub>N<sup>[13]</sup> vor, die Kristallstruktur von NaBa<sub>3</sub>N<sup>[14]</sup> enthält eindimensionale Säulen (Ba<sub>3</sub>N) aus über gemeinsame Flächen verknüpften (Ba<sub>6</sub>N)-Oktaedern; Schichtverbände entstehen durch Kantenverknüpfung ((Ca<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>[GaN<sub>3</sub>]<sup>[15]</sup>) oder Eckenverknüpfung ((Ca<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[In<sub>2</sub>]<sup>[16]</sup>) von (Ca<sub>6</sub>N)-Oktaedern. Dreidimensionale Verbände werden durch Kondensation von (Ca<sub>6</sub>N)-Oktaedern über gemeinsame Ecken ((Ca<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>[Au]<sup>[17]</sup>) oder gemeinsame Ecken und Kanten (Ca<sub>18,5</sub>Ga<sub>8</sub>N<sub>7</sub><sup>[18]</sup>) gebildet.

Kationenteilstrukturen in Nitridoverbindungen mit Erdalkalimetallen lassen sich also in Größe und räumlicher Ausdehnung über weite Bereiche variieren. Hierin liegt sicher einer der Gründe, daß auch eher ungewöhnliche Anionen, z.B. trigonal-planare Einheiten [GaN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> ((Ca<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>[GaN<sub>3</sub>]<sup>[15]</sup>), helicale  $\omega$ -[NiN<sub>2,2</sub>]-Polyanionen (Ba<sub>2</sub>{(Ba<sub>6</sub>N)[NiN]<sub>6</sub>})<sup>[19]</sup> oder Aurid-Ionen ((Ca<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>[Au]<sup>[17]</sup>), im Festkörper stabilisiert werden können.

Unter diesem Blickwinkel untersuchen wir die Verbindungsbildung in den ternären Systemen Erdalkalimetall-Gallium-Stickstoff. Diese Phasen erhalten ihren zusätzlichen Reiz durch die Tendenz des Galliums, homonukleare Verknüpfungen zu bilden, z.B. tetraedrische Ga<sub>4</sub>-Cluster (Ca<sub>18,5</sub>Ga<sub>8</sub>N<sub>7</sub><sup>[18]</sup>), ebene Zick-Zack-Ketten (Ca<sub>5</sub>[Ga<sub>2</sub>N<sub>4</sub>]<sup>[10]</sup>) oder auch Schichten aus tetragonalen Pyramiden (Ca[GaN]<sup>[11]</sup>). Wir berichten hier über die ersten ternären Phasen mit den höheren Homologen des Calciums. Die isotopen Verbindungen (Sr<sub>6</sub>N)[Ga<sub>5</sub>] und (Ba<sub>6</sub>N)[Ga<sub>5</sub>] enthalten isolierte Oktaeder-Kationen (M<sub>6</sub>N)<sup>9+</sup> neben trigonal-pyramidalen Anionen [Ga<sub>5</sub>]<sup>7-</sup>. Die ionischen Inseln (M<sub>6</sub>N)<sup>9+</sup> bilden gemeinsam mit den homonuklearen Clustern [Ga<sub>5</sub>]<sup>7-</sup> das Motiv der Steinsalz-Struktur.

Zur Darstellung von (Sr<sub>6</sub>N)[Ga<sub>5</sub>] und (Ba<sub>6</sub>N)[Ga<sub>5</sub>] werden zunächst die Metalle zur Reaktion gebracht und anschließend mit Stickstoff umgesetzt<sup>[12]</sup>. Die Kristallstruktur der isotopen Phasen<sup>[13]</sup> ist in Abbildung 1 dargestellt. Innerhalb der isolierten Oktaeder (M<sub>6</sub>N) betragen die Abstände Sr-N (Ba-N) 260.3(1) (273.4(1)) pm. Ähnliche Abstände (Ba-N) treten auf bei den Subnitriden NaBa<sub>3</sub>N (273 pm; über gemeinsame Flä-

\* Prof. Dr. R. Kniep, Dr. G. Cordier, Dipl.-Ing. M. Ludwig, Dr. D. Stahl  
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule  
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt  
Telefax: Int. + 6151/166029

Prof. Dr. P. C. Schmidt  
Institut für Physikalische Chemie der TH Darmstadt

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Vereinigung von Freunden der TH Darmstadt gefördert.