

hafter Weg zur Entwicklung enzymatischer Umsetzungen für die Festphasen- und die kombinatorische Chemie eröffnet werden.

Eingegangen am 13. September 1996 [Z9550]

**Stichworte:** Enzyme • Festphasensynthesen • Kombinatorische Chemie • Nucleotide • Schutzgruppen

- [1] Neuerer Übersichtsartikel: S. L. Beaucage, R. P. Iyer, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2223–2311.
- [2] J. C. Schulhof, D. Molko, R. Téoule, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 51–54.
- [3] B. L. F. Li, P. F. Swann, *Biochemistry* **1989**, *28*, 5779–5786.
- [4] a) C. M. Dreef-Tromp, H. van den Elst, J. E. van den Boogart, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Nucleic Acids Res.* **1992**, *20*, 2435–2439; b) J. Robles, E. Pedrosa, A. Grandas, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2482–2486.
- [5] C. Kessler, *Non-radioactive Labeling and Detection of Biomolecules*, Springer, Heidelberg, **1992**.
- [6] Übersichtsartikel: V. W. Cornish, D. Mendel, P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 677–690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 621–633.
- [7] Für neuere Entwicklungen siehe: a) Y. Hayakawa, S. Wakabayashi, H. Kato, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1691–1696; b) K. P. Stengele, W. Pfeiderer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2549–2552; c) R. Eritja, J. Robles, A. Avino, F. Albericio, E. Pedrosa, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 4171–4182, zit. Lit.
- [8] Übersichtsartikel: a) H. Waldmann, M. Schelhaas, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2192–2219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2057–2083; b) H. Waldmann, D. Sebastian, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 911–937.
- [9] a) H. Waldmann, E. Nägele, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2425–2428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2259–2262; b) M. Schelhaas, S. Glomsda, M. Hänslar, H.-D. Jakubke, H. Waldmann, *ibid.* **1996**, *108*, 82–85 bzw. **1996**, *35*, 106–109.
- [10] P. Braun, H. Waldmann, H. Kunz, *Bioorg. Med. Chem.* **1993**, *1*, 197–207.
- [11] T. Pohl, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1829–1832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1720–1723.
- [12] H. Waldmann, A. Heuser, S. Schulze, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8725–8729.
- [13] Übersichtsartikel: a) F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2437–2488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2288–2337; b) J. S. Früchtel, G. Jung, *ibid.* **1996**, *108*, 19–46 bzw. **1996**, *35*, 17–42.
- [14] In wenigen Fällen wurden enzymatische Umsetzungen (meist Glycosylierungen) an fester Phase beschrieben: a) D. T. Elmore, D. J. S. Guthrie, A. D. Wallace, S. R. E. Bates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1033–1034; b) M. Schuster, P. Wang, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1135–1136; c) R. L. Halcomb, H. Huang, C.-H. Wong, *ibid.* **1994**, *116*, 11315–11322; d) S. Köpper, *Carbohydr. Res.* **1994**, *265*, 161–166; e) M. Meldal, F.-I. Auzanneau, O. Hindsgaul, M. M. Palic, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1849–1850; f) K. Yamada, S.-I. Nishimura, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9493–9497.
- [15] Über die Verwendung der PhAc-Gruppe beim Entschützen von Peptiden, Kohlenhydraten und Nucleosiden siehe: a) H. Waldmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 1175–1180, zit. Lit.; b) H. Waldmann, A. Heuser, A. Reidel, *Synlett* **1994**, 65–67; c) M. A. Dineva, B. Galunsky, V. Kasche, D. D. Petkov, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1993**, *3*, 2781–2784.
- [16] F. Benseler, L. W. McLaughlin, *Synthesis* **1986**, 45–46.
- [17] W. T. Markiewicz, *J. Chem. Res. (S)* **1974**, 24–25; *J. Chem. Res. (M)* **1979**, 181–197.
- [18] Oligonucleotidsynthesen wurden nach den etablierten Protokollen mit einem DNA-Synthesizer (Applied Biosystems, Modell 394) an Controlled-pore-glass(CPG)-Kügelchen durchgeführt, an die ein DMTr-geschütztes Thymidin über einen Succinyl-Linker angeknüpft war (Schema 2). Die Phosphoramidite wurden als 0.08 M Lösung in CH<sub>2</sub>CN eingesetzt, Kupplungen wurden in Gegenwart von Tetrazol (10 min), Detritylierungen mit 3%iger Trichloressigsäure in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (75 min) durchgeführt, und für die Oxidation der Phosphite zu den Phosphaten wurde eine 3%ige Lösung von Iod in einem Wasser/Pyridin/THF-Gemisch (2/20/75) eingesetzt (10 min). Die durchschnittlichen Kupplungsausbeuten wurden durch Messung der Absorption der DMTr-Kationen bei 498 nm ermittelt, die beim Entschützen der 5'-OH-Gruppe freigesetzt wurden.
- [19] Diese Analysenmethode wurde entwickelt, da die Oligonucleotide mit PhAc-geschützten Nucleobasen nicht zweifelsfrei durch etablierte Sequenzierungstechniken analysiert werden können.
- [20] T. Pohl, H. Waldmann, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2963–2967, zit. Lit.

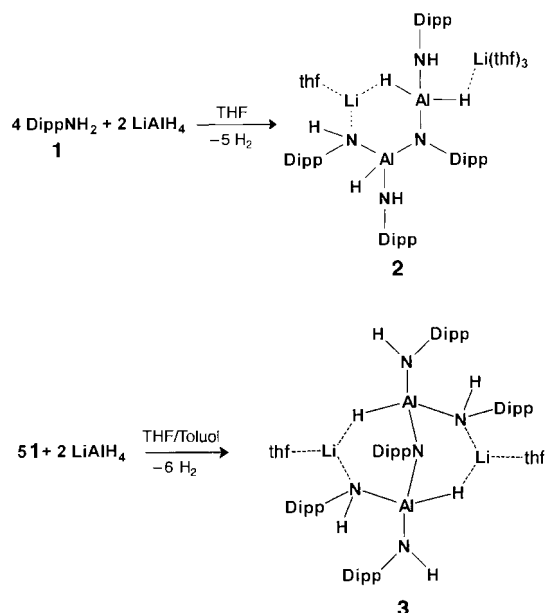
## Über die Reaktion primärer und sekundärer Amine mit LiAlH<sub>4</sub> und Na(AlHET<sub>3</sub>)\*\*

Mavis L. Montero, Helge Wessel, Herbert W. Roesky,\*  
Markus Teichert und Isabel Usón

Professor Rafael Usón zum 70. Geburtstag gewidmet

1988 berichteten Nöth et al. über die Reaktion sekundärer aliphatischer Amine mit LiAlH<sub>4</sub>.<sup>[1]</sup> Stalke et al. gelang es 1992, die Zwischenprodukte [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>AlH<sub>3</sub>Li(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>AlH<sub>2</sub>Li(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> zu isolieren.<sup>[2]</sup> Entsprechende Untersuchungen mit primären aromatischen Aminen sowie mit Natriumorganoaluminiumhydriden liegen bisher nicht vor. Reaktionen mit LiAlH<sub>4</sub> werden seit fast fünfzig Jahren intensiv genutzt.<sup>[3, 4]</sup> Während des letzten Jahrzehnts wurden auch Organoaluminiumhydride als Reduktionsmittel verstärkt eingesetzt, weil man mit ihnen sicher und leichter umgehen kann.<sup>[5]</sup>

Mit dem Ziel, eine Zwischenstufe der Reaktion von LiAlH<sub>4</sub> mit einem primären Amin zu isolieren, wurde LiAlH<sub>4</sub> in THF mit 2,6-Diisopropylanilin (DippNH<sub>2</sub>) **1** im Molverhältnis 1:2 und 2:5 versetzt. Unter Wasserstoffeliminierung entstanden die Verbindungen **2** bzw. **3**.



Verbindung **2**<sup>[6]</sup> enthält als zentrale Einheit einen sechsgliedrigen Al<sub>2</sub>HLiN<sub>2</sub>-Ring, wobei ein N-Atom zu einem zweifach deprotonierten,  $\mu_2$ -verbrückenden Diisopropylanilinmolekül gehört (Abb. 1). Das Aluminiumatom Al(1) trägt neben einem endständigen DippNH-Liganden zwei zusätzlich Lithiumatome koordinierende Wasserstoffatome (H(1) und H(2)). Zwei DippNH-Liganden und ein endständiges Wasserstoffatom (H(3)) vervollständigen die Koordinationssphäre von Al(2). Zusätzlich sind ein THF-Molekül an Li(1) und drei THF-Moleküle an Li(2) gebunden. Al(1) ist stark verzerrt tetraedrisch umgeben (Bindungswinkel von 102.1 bis 119.4°). Bei Al(2) ist die Verzer-

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. L. Montero, Dipl.-Chem. H. Wessel, Dipl.-Chem. M. Teichert, Dr. I. Usón  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/393373  
E-mail: hroesky@gwdg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Witco GmbH, Bergkamen (Chemikalienspenden), gefördert.

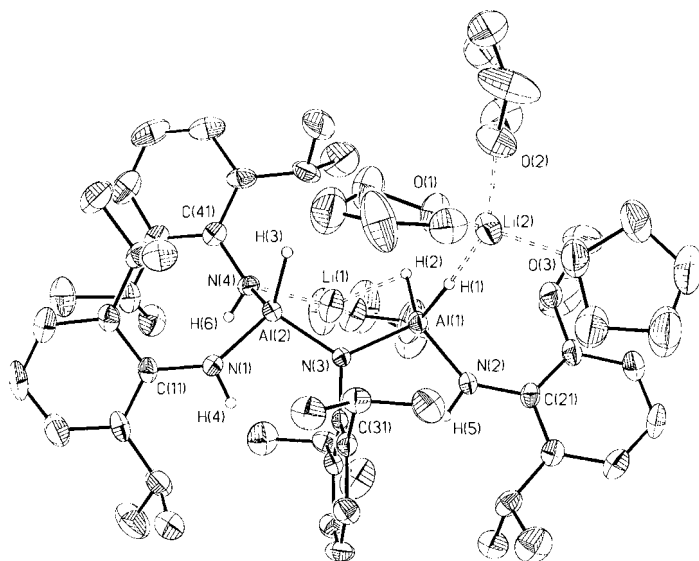


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Al(1)–H(2) 159(3), Al(1)–H(1) 167(3), Al(1)–N(2) 185.1(3), Al(1)–N(3) 185.5(3), Al(2)–H(3) 156(3), Al(2)–N(1) 185.0(4), Al(2)–N(3) 187.6(3), Al(2)–N(4) 193.5(3), Li(1)–H(2) 200(3), Li(1)–N(4) 204.7(8), Li(2)–H(1) 183(3), Al(1)–N(3)–Al(2) 121.7(2), N(3)–Al(1)–H(2) 102.1(12), N(4)–Li(1)–H(2) 125.5(10).

rung der tetraedrischen Koordinationsumgebung etwas schwächer (102.6–116.7°).

Verbindung **3** enthält als zentrale Einheit die Grundstruktur von Verbindung **2**, nur daß die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Diisopropylanilin unter Wasserstoffeliminierung zur  $\mu_2$ -Stickstoffverbrückung von Al(2) und Li(2) geführt hat. Dadurch wurde ein zweiter sechsgliedriger  $\text{Al}_2\text{HLiN}_2$ -Ring erzeugt. Das Molekül liegt auf einer zweizähligen kristallographischen Achse und erfüllt die Punktgruppe  $C_2$ . Al(1) ist tetraedrisch koordiniert mit Bindungswinkeln von 105.7 bis 117.0° (Abb. 2). Der sechsgliedrige  $\text{Al}_2\text{HLiN}_2$ -Ring in **2** und die beiden sechsgliedrigen  $\text{Al}_2\text{HLiN}_2$ -Ringe in **3** liegen in einer Konformation vor, die mit einem Twist-Boot-Anteil von 70% beschrieben werden kann.<sup>[7]</sup>

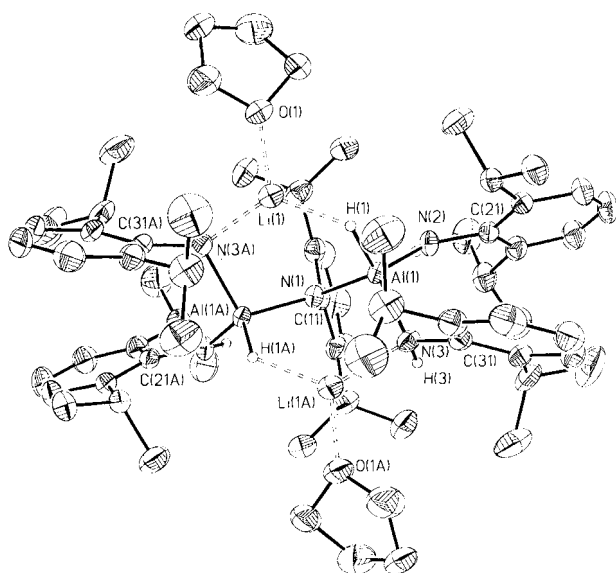
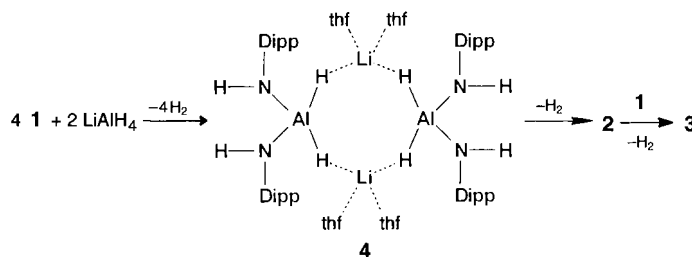


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Al(1)–H(1) 160(2), Al(1)–N(1) 184.2(2), Al(1)–N(2) 182.8(2), Al(1)–N(3) 191.3(2), Li(1)–H(1) 188(2), Li(1)–N(3A) 202.2(4), Li(1A)–H(1A) 183(3), Al(1)–N(1)–Al(1A) 122.6(1), N(1)–Al(1)–H(1) 106.1(8), N(3A)–Li(1)–H(1) 124.1(7).

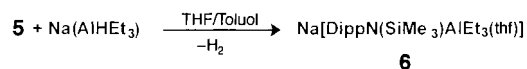
Die Al(2)–H(3)- und Al(1)–H(2)-Bindungslängen in **2** (156 bzw. 159 pm) und die Al(1)–H(1)-Bindungslänge in **3** (160 pm) stimmen gut mit anderen röntgenographisch bestimmten Al–H-Bindungslängen überein ( $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAlH}_3\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2$  158 und 161 pm,<sup>[2]</sup>  $[\text{Li}\{\text{N}t\text{BuCH}(\text{tBu})\text{CH}_2\text{N}t\text{Bu}\}\text{AlH}_2]_4$  155–157 pm<sup>[8a]</sup>). Die Al(1)–H(1)-Bindungslänge in **2** ist mit 167 pm etwas länger und ähnelt damit tendenziell mehr den Al–H-Bindungslängen in Aluminiumamiden mit Wasserstoffatomen in Brückenfunktionen ( $[\{2,2,6,6\text{-Me}_4\text{C}_5\text{H}_6\text{N}\}_2\text{Al}(\mu_2\text{-H})_2]_2$  167 und 168 pm,<sup>[9]</sup>  $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu_2\text{-H})_2]_2$  168 pm<sup>[10]</sup>). Die Li–H-Abstände liegen in den beiden Komplexen zwischen 183 und 200 pm und entsprechen denen in  $\text{LiAlH}_4$  (4 H im Abstand 188–200 pm sowie 1 H im Abstand 216 pm von Li).<sup>[11]</sup> Die starke Kation–Anion–Wechselwirkung in **2** wird durch das Vorhandensein eines Kontaktpaars verdeutlicht. Der Gegenion-Kontakt des Lithiumkations sollte zu einer destabilisierenden Lokalisierung der negativen Ladung im Anion führen. Dokumentiert wird dieser Einfluß durch die Verlängerung der Al(1)–H(1)-Bindung um 11 pm gegenüber der Al(2)–H(3)-Bindung. Verbindung **2** ist thermisch labil und liefert bei der Reaktion mit weiterem Amin **1** das stabile Aluminiumamid **3**. Schema 1 zeigt den möglichen Verlauf der Reaktion von  $\text{DippNH}_2$  **1** mit  $\text{LiAlH}_4$ .



Schema 1. Möglicher Verlauf der Reaktion von **1** mit Lithiumaluminiumhydrid.

Die erste, sehr reaktive Zwischenstufe **4** sollte nur bei tiefen Temperaturen stabil sein und konnte bisher nicht isoliert werden. Verwandte dimere Verbindungen mit einem achtegliedrigen  $\text{Al}_2\text{H}_4\text{Li}_2$ -Ring als Struktureinheit sind bereits beschrieben und konnten röntgenographisch charakterisiert werden.<sup>[1, 8]</sup> Die thermisch labile Verbindung **2** entsteht durch Eliminierung von Wasserstoff aus **4**. Die Reaktion von **2** mit einem Äquivalent **1** in siedendem Toluol liefert unter Wasserstoffeliminierung **3**.

Durch Reaktion von  $\text{Na}(\text{AlHEt}_3)$  mit dem sekundären Amin 2,6-Diisopropyl-*N*-trimethylsilylanilin ( $\text{DippNH}(\text{SiMe}_3)$ ) **5** erhält man unter Wasserstoffeliminierung das Natriumaluminiumamid **6**.



Verbindung **6**·Toluol besteht aus einem anionischen Gerüst mit  $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)^-$  als zentraler Einheit (Abb. 3). Das zum Ladungsausgleich vorhandene Natriumkation ist asymmetrisch  $\eta^4$  an den aromatischen Ring koordiniert. Die Abstände zwischen Na(1) und den Kohlenstoffatomen dieses Rings liegen zwischen 279.9 und 310.2 pm. Der Abstand zum Sauerstoffatom des koordinierenden THF-Moleküls beträgt 227.0 pm. Diese Abstände sind in Einklang mit denen vergleichbarer Verbindungen, in denen Natriumkationen in einer multihapto-Koordination vorliegen.<sup>[12]</sup> Zusätzlich lassen sich in **6** auch noch Wechselwirkungen des Natriumkations mit den Kohlenstoffatomen der Methylengruppen identifizieren. Durch die Wechsel-

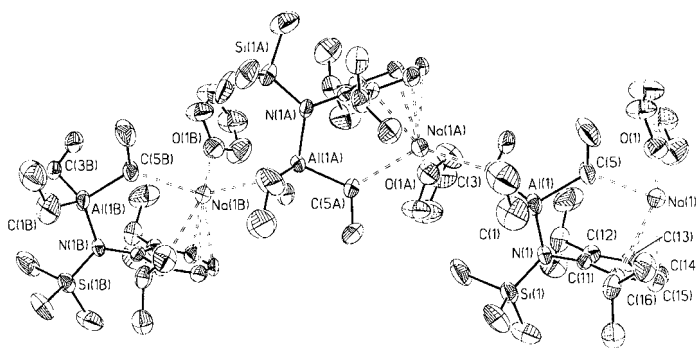


Abb. 3. Molekülstruktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Na(1A)–C(13) 292.8(6), Na(1A)–C(14) 279.9(6), Na(1A)–C(15) 287.1(6), Na(1A)–C(16) 310.2(5), Na(1A)–C(3) 282.5(7), Na(1A)–C(5) 282.8(6), Na(1A)–O(1) 227.0(5), Al(1)–C(1) 204.5(8), Al(1)–C(3) 204.8(7), Al(1)–C(5) 202.2(6), Al(1)–N(1) 191.8(4), C(3A)–Na(1A)–C(5) 118.4(2), C(3)–Al(1)–C(5) 107.6(3).

wirkung Na(1A)–C(3) ergibt sich eine kettenartige Assoziation der monomeren Einheiten. Einen Ausschnitt dieser polymeren Einheit zeigt Abbildung 3.

Die Koordinationsumgebung von Al(1) in **6** ist leicht verzerrt tetraedrisch mit Bindungswinkeln von 106.3 bis 112.0°. Wegen der Al-Vierfachkoordination sind die Abstände zu den Kohlenstoffatomen erwartungsgemäß größer als in dem durch Elektronenbeugung charakterisierten monomeren  $\text{AlMe}_3$ <sup>[13]</sup> (im Mittel um 8.1 pm). Mit 191.8 pm liegt die Al(1)–N(1)-Bindung zwischen einer kovalenten Einfachbindung ( $t\text{Bu}_2\text{AlNMe}_2$  182.3 pm<sup>[14]</sup>) und einer rein koordinativen Bindung ( $\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{NMe}_3$  210 pm<sup>[15]</sup>).

Die sterisch anspruchsvollen Amine  $\text{DippNH}_2$  **1** und  $\text{DippNH}(\text{SiMe}_3)$  **5** ermöglichen die Stabilisierung der Verbindungen **2** und **3** bzw. **6**. Die Verbindungen **2** und **3** sind die ersten von einem primären Amin abgeleiteten Aluminiumamide, und **6** ist das erste monomere Natriumaluminiumamid. Die Isolierung dieser Verbindungen bedeutet nicht notwendigerweise, daß sie Zwischenstufen in Reduktionen von beispielsweise Nitrilen oder aromatischen Nitroso- oder Nitroverbindungen mit  $\text{LiAlH}_4$  oder Natriumorganoaluminiumhydriden sind, aber es ist chemisch naheliegend.

### Experimentelles

**2:** Zu einer Lösung von  $\text{LiAlH}_4$  (0.15 g, 4 mmol) in THF (50 mL) wird **1** (1.42 g, 8 mmol) bei 0 °C tropfenweise unter Rühren gegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 12 h. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand aus *n*-Hexan kristallisiert (30 mL). Man erhält 1.5 g (80%) **2**. Schmp. 151 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS):  $\delta$  = 0.29 (s, 3H; AlH), 1.15 (m, 16H; THF), 1.27–1.56 (m, 4H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.05 (s, 3H; NH), 3.20 (m, 6H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.40 (m, 12H; THF), 3.85 (m, 2H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.80–7.15 (m, 12H;  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3360, 1786, 1622, 1591, 1262, 1044, 806, 586, 544  $\text{cm}^{-1}$ ; EI-MS:  $m/z$  (%): 202 (20,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NAl}$ ), 162 (100,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ ); Elementaranalyse  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{AlLi}_2\text{N}_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ : ber. C 72.22, H 9.97, Al 5.08, N 5.26; gef. C 72.0, H 9.7, Al 4.8, N 5.3.

**3:** Zu einer Lösung von  $\text{LiAlH}_4$  (0.20 g, 5.26 mmol) in THF (40 mL) wird **1** (2.33 g, 13.15 mmol) bei 0 °C tropfenweise unter Rühren gegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 2 h. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum gibt man Toluol (40 mL) zu. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt ein weißer, mikrokristalliner Feststoff aus. Die quantitative Fällung erfolgt bei –20 °C. Ausbeute: 2.30 g (80%). Schmp. 189 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS):  $\delta$  = –0.03 (s, 2H; AlH), 1.03 (m, 8H; THF), 1.14 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.8 Hz, 12H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.22 (d, 48H,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.8 Hz;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.00 (s, 4H; NH), 3.14 (m, 8H; THF), 3.24 (m, 8H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.50 (m, 2H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.98–7.16 (m, 15H;  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3340, 1591, 1363, 1260, 1038, 840, 753, 664  $\text{cm}^{-1}$ ; EI-MS:  $m/z$  (%): 203 (14,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NAl}$ ), 162 (100,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ ); Elementaranalyse  $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{AlLi}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ : ber. C 74.66, H 9.79, Al 4.94, N 6.40; gef. C 73.8, H 9.6, Al 4.7, N 6.3.

**6:** Es werden 1.10 g **5** (4.10 mmol) in Toluol (50 mL) vorgelegt und innerhalb von 15 min mit 2 mL (4.00 mmol) einer 2 M Lösung von  $\text{Na}(\text{AlHET}_3)$  in Toluol/THF (20/1) tropfenweise bei Raumtemperatur versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 36 h gerührt und das Reaktionsgemisch anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Während der Reaktion entweichen Wasserstoff und Ethan durch ein Quecksilberüberdruckmanometer. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlen auf –22 °C fällt **6** als mikrokristalliner Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhält man durch Kristallisation aus *n*-Hexan/Toluol (1/1) bei Raumtemperatur nach 16 h. Ausbeute 1.20 g (65%). Schmp. 150 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ /[ $\text{D}_8$ ]THF (1/10), TMS):  $\delta$  = 0.18 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.30 (q, 6H,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.95 (m, 9H,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.05 (d, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.60 (m, 4H, THF), 3.45 (m, 4H, THF), 4.05 (sept., 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.75 (m, 3H;  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); <sup>29</sup>Si-NMR (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ /[ $\text{D}_8$ ]THF, TMS):  $\delta$  = –9.1 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1578, 1423, 1362, 1260, 1099, 1041, 908, 838, 747  $\text{cm}^{-1}$ ; EI-MS:  $m/z$  (%): 162 (80,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ ), 73 (100,  $\text{SiMe}_3$ ); Elementaranalyse  $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{AlSiNNaC}_4\text{H}_8\text{O}$ : ber. C 65.67, H 10.71, Al 5.9, N 3.06, Si 6.14; gef. C 67.5, H 11.0, Al 6.1, N 2.9, Si 6.4.

Eingegangen am 22. August 1996 [Z9482]

**Stichworte:** Aluminium · Amide · Hydridkomplexe · Lithium · Natrium

- [1] G. Linti, H. Nöth, P. Rahm, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 53.
- [2] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 854.
- [3] A. E. Finhold, A. C. Bond, H. J. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1199.
- [4] E. Wiberg, E. Amberger, *Hydrides of the Elements of the Main Groups 1–4*, Elsevier, Amsterdam, **1971**, S. 381 ff.
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 285 ff.
- [6] Kristalldaten: **2**:  $\text{C}_{64}\text{H}_{106}\text{Al}_2\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $M_r$  = 1063.37, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a$  = 1305.9(6),  $b$  = 2343.5(10),  $c$  = 2178.4(10) pm,  $\beta$  = 99.33(3)°,  $V$  = 6.579(5) nm<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.074 Mg m<sup>–3</sup>,  $F(000)$  = 2328,  $\lambda$  = 71.073 pm,  $T$  = 153 K,  $\mu_{\text{MoK}\alpha}$  = 0.090 mm<sup>–1</sup>. Kristallabmessungen:  $0.5 \times 0.3 \times 0.3$  mm<sup>3</sup>,  $3^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$ ; von den 22066 gesammelten Reflexen sind 7396 unabhängig und wurden zur Strukturverfeinerung (728 Parameter, 142 Restraints) genutzt. Die  $R$ -Werte sind  $R1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o = 0.0645$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) und  $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2} = 0.1550$  (sämtliche Daten); min./max. Restelektroendichte: –263/348 e nm<sup>–3</sup>. – **3**: Toluol:  $\text{C}_{68}\text{H}_{107}\text{Al}_2\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_8$ ,  $M_r$  = 1094.42 + 92.14, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a$  = 2527.2(11),  $b$  = 1301.4(8),  $c$  = 2289.4(9) pm,  $\beta$  = 106.21(3)°,  $V$  = 7.230(6) nm<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.090 Mg m<sup>–3</sup>,  $F(000)$  = 2592,  $\lambda$  = 71.073 pm,  $T$  = 153 K,  $\mu_{\text{MoK}\alpha}$  = 0.086 mm<sup>–1</sup>. Kristallabmessungen:  $0.8 \times 0.8 \times 0.7$  mm<sup>3</sup>,  $6^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; von den 7256 gesammelten Reflexen sind 6369 unabhängig und wurden zur Strukturverfeinerung (472 Parameter, 197 Restraints) genutzt. Die  $R$ -Werte sind  $R1 = 0.0527$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) und  $wR2 = 0.1457$  (sämtliche Daten); min./max. Restelektroendichte: –255/234 e nm<sup>–3</sup>. – **6**:  $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{AlNNaOSi}$ ,  $M_r$  = 457.71, orthorhombisch, Raumgruppe  $Pca2_1$ ,  $a$  = 1848.8(6),  $b$  = 998.6(3),  $c$  = 1601.2(4) pm,  $V$  = 2.9562(15) nm<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.028 Mg m<sup>–3</sup>,  $F(000)$  = 1008,  $\lambda$  = 71.073 pm,  $T$  = 153 K,  $\mu_{\text{MoK}\alpha}$  = 0.139 mm<sup>–1</sup>. Kristallabmessungen:  $0.4 \times 0.3 \times 0.3$  mm<sup>3</sup>,  $4^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$ ; von den 20604 gesammelten Reflexen sind 3350 unabhängig und wurden zur Strukturverfeinerung (324 Parameter, 187 Restraints) genutzt. Die  $R$ -Werte sind  $R1 = 0.0629$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) und  $wR2 = 0.1377$  (sämtliche Daten); min./max. Restelektroendichte: –227/356 e nm<sup>–3</sup>. – Die Daten von **2** und **6** wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer mit Siemens-CCD-Flächendetektor und die von **3** auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Die Intensitäten wurden mit  $\varphi$ - und  $\omega$ -Scans aufgenommen. Die Integration der Daten erfolgte mit dem Programm SAINT. Alle Messungen wurden an gekühlten Kristallen im Öltropfen [16] und im Falle von **3** mit der Learnt-profile-Methode [17] durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90/96) [18] und mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert [19]. Alle Nicht-Wasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome an den Aluminium- und Stickstoffatomen von **2** und **3** konnten der Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen sowie die Al-gebundenen Wasserstoffatome in **2** wurden mit festen Auslenkungsparametern von 120% des äquivalenten isotropen  $U_{\text{eq}}$ -Wertes der zugehörigen Stickstoff- bzw. Aluminiumatome verfeinert. Die N-gebundenen Wasserstoffatome wurden mit einem 1,2-Abstands-Restraint, die Al-gebundenen Wasserstoffatome in **3** frei verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert in die Verfeinerung einbezogen. Ein THF-Molekül in **2** weist eine Twist-Fehlordnung an C(83) auf. Die Besetzungsfaktoren verfeinerten auf 0.60 und 0.40. Bei den koordinierenden THF-Molekülen in **3** und **6** sind die Atompositionen der Kohlenstoffatome fehlgeordnet (85:15 bzw. 50:50). Eine Methylgruppe in **6** (C(4)) ist fehlgeordnet (59:41). Alle Fehlordnungen konnten mit Hilfe von Abstands- und ADP-Restraints aufgelöst und anisotrop verfeinert werden. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als

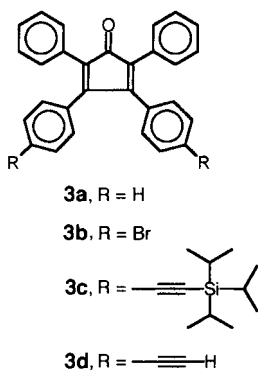
„supplementary publication no. CCDC-179-158“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [7] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354.  
 [8] a) M. G. Gardiner, S. M. Lawrence, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4652; b) R. J. Wehmschulte, J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *ibid.* **1994**, *33*, 6300; c) C. Eaborn, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, K. Tavakkoli, *Organometallics* **1994**, *13*, 4143.  
 [9] C. Klein, H. Nöth, M. Tacke, M. Thomann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 886.  
 [10] A. Almenningen, G. A. Anderson, F. R. Forgaard, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 2315.  
 [11] N. Sklar, B. Post, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 669.  
 [12] H. Bock, K. Ruppert, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1816.  
 [13] A. Almenningen, S. Halvorsen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 1937.  
 [14] M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1135.  
 [15] G. A. Anderson, F. R. Forgaard, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 1947.  
 [16] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.  
 [17] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 22.  
 [18] G. M. Sheldrick, SHELXS-90/96, Programm zur Strukturlösung: *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.  
 [19] G. M. Sheldrick, SHELXL-93/96, Programm für die Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1993**.

## Polyphenylen-Dendrimere: von dreidimensionalen zu zweidimensionalen Strukturen\*\*

Frank Morgenroth, Erik Reuther und Klaus Müllen\*

Chemiker versuchen, mit Molekülen unterschiedlicher Form und Größe durch das Nutzen schwacher intermolekularer Kräfte und geeigneter Verarbeitungsbedingungen geordnete übermolekulare Strukturen zu erzielen.<sup>[1]</sup> Neben steifen Stäbchen und Kugeln haben vor allem Scheiben Aufmerksamkeit gefunden. Zu letzteren zählen polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs), die sich durch typische Packungsmuster im Kristall und die Stapelung in diskotischen Mesophasen auszeichnen.<sup>[2–4]</sup> Wir haben kürzlich Wege zu ausgedehnten PAHs gefunden, die systematisch Form und Größe der Scheiben zu verändern ermöglichen.<sup>[5]</sup> Der zentrale Schritt ist dabei die Einebnung von verzweigten Polyphenylen-Vorläufern durch Cyclodehydrierung. Wir stellen nun mit 3,4-Bis[4-(triisopropylsilyl)ethinyl]-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon **3c** (Schema 1) einen



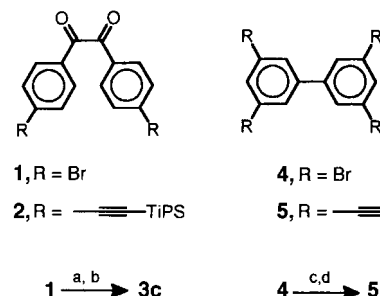
Schema 1. Tetraphenylcyclopentadienonderivate.

Baustein vor, der durch Diels-Alder-Cycloaddition rasch komplexe, hochverzweigte Polyphenylen-Strukturen sowie Dendrimere zu liefern vermag.

Unser Synthesekonzept beruht darauf, daß Tetraphenylcyclopentadienon **3a** bei der Diels-Alder-Cycloaddition mit Di-(Mono-)phenylacetylenen zu Hexa-(Penta-)phenylbenzolen führt.<sup>[6]</sup> In dem Diethinylderivat **3d** sind eine Dienfunktion und zwei Dienophilfunktionen miteinander kombiniert. Durch Triisopropylsilyl(TiPS)-Substituenten an den Dreifachbindungen (Verbindung **3c**) sollte deren Beteiligung an einer Cycloaddition jedoch blockiert werden können. Nach Diels-Alder-Cycloaddition von **3c** mit einer geeigneten Phenylacetylen-Verbindung könnten die TiPS-Gruppen abgespalten und die Diethinylfunktionen für weitere Diels-Alder-Cycloadditionen aktiviert werden.

Ein wichtiges Ziel der mit dieser Methode angestrebten Synthesen von Polyphenylen-Vorläufern ist deren Einebnung durch intramolekulare Cyclodehydrierung zu PAHs und damit die Überführung von dreidimensionalen in zweidimensionale Kohlenwasserstoffstrukturen. Deshalb wählten wir das Tetraethinylbiphenyl **5** als Kern für eine Dendrimersynthese und das Diethinylhexaphenylbenzol **6** als Kern für die Erzeugung von Dendrimerausschnitten (Dendronen). Beide Ausgangsverbindungen lassen sich auf die Topologie eines 3,3'-disubstituierten Biphenyls reduzieren.

Zur Synthese von **3c** gingen wir von 4,4'-Dibrombenzol **1** aus, das bei der Kupplung nach Sonogashira et al.<sup>[7]</sup> mit Triisopropylsilylacetylen (TiPSA) das Benzil **2** in 86 % Ausbeute lieferte (Schema 2). **2** ließ sich in Gegenwart von Kaliumhydroxid mit 1,3-Diphenylaceton zu **3c** kondensieren.<sup>[8]</sup> Versuche, TiPSA direkt an **3b**<sup>[8]</sup> zu kuppeln, führten stets zur Hydrierung einer Doppelbindung im Cyclopentadienon.



Schema 2. a) TiPSA, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], CuI, PPh<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>N/Toluol 2/1, 90 °C, 4 h (86 %); b) 1,3-Diphenylaceton, EtOH, KOH, Rückfluß, 15 min (21 %); c) TMSA, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], CuI, PPh<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>N/Toluol 2/1, 80 °C, 4 h (61 %); d) Bu<sub>4</sub>NF, THF, Raumtemperatur (RT), 2 h (98 %).

Für den Aufbau des Acetylenbausteins **6** stehen mehrere Wege zur Verfügung, von denen die [2+4]-Cycloaddition des Cyclopentadienons **3c** mit Tolan und die anschließende Abspaltung der TiPS-Gruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid die einfachste Variante ist.<sup>[9]</sup> Das Tetraethinylbiphenyl **5** konnte durch Sonogashira-Reaktion des bekannten Tetrabrombiphenyls **4**<sup>[10]</sup> mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) und anschließende Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppen gewonnen werden (Schema 2, 61 % Ausbeute).

Die Synthese von Dendronen unter Verwendung von **3c** ist in Schema 3 skizziert. Wir konnten nicht nur durch dessen Addition an **6** das Dendron **7a** herstellen, das in **7b** überführt wurde, sondern erhielten analog mit **3b** als Dienophil das korrespondierende bromsubstituierte Dendron. Die Bromsubstituenten sind Ausgangspunkt für weitere Funktionalisierungen. Bei **7**

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. F. Morgenroth, E. Reuther  
 Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
 Ackermannweg 10, D-55128 Mainz  
 Telefax: Int. + 6131/379 350  
 E-mail: morgenr@alphix2.mpi-p-mainz.mpg.de

[\*\*] Wir danken Dr. J. Räder und Dipl.-Chem. K. Martin für die Aufnahme der MALDI-TOF- und LD-TOF-Massenspektren sowie Dr. M. Wagner und Dipl.-Chem. C. Kübel für die NMR-spektroskopischen Messungen. F. M. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium. Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung und vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert.