

Kristallstrukturdaten für  $4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ :  $M_r = 1667.66$ ; triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 11.052(2)$ ,  $b = 13.110(2)$ ,  $c = 16.970(4)$  Å,  $\alpha = 81.88(2)$ ,  $\beta = 89.68(2)$ ,  $\gamma = 77.20(2)^\circ$ ,  $V = 2372.9(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $T = 293$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.167$  g cm<sup>-3</sup>;  $\mu = 0.987$  mm<sup>-1</sup>; Kristallabmessungen:  $0.25 \times 0.35 \times 0.45$  mm; Diffraktometer: Enraf-Nonius MACH3;  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54184$  Å); Scan-Modus:  $\omega/2\theta$ ; Bereich:  $3.5 < \theta < 74.6$ ; 10156 gemessene Reflexe; 9712 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0186$ ); Korrekturen: Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur (Psi-Scans, A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. A* **1968**, 24, 351–359);  $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ : 0.7302/0.7839;  $R$ -Werte:  $R1 = 0.0847$ ,  $wR2 = 0.2492$  [ $I > 2\sigma(I)$ ] bzw.  $R1 = 0.1344$ ,  $wR2 = 0.2784$  (alle Daten); Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86, G. Sheldrick, **1990**), Verfeinerung gegen  $F^2$  mit Vollmatrix-Kleinst- Fehlerquadrate-Methoden (SHELXL-93, G. Sheldrick, **1993**); 548 Parameter, 28 Zwangsbedingungen, max./min. Restelektronendichte:  $0.662/-0.825$  e Å<sup>-3</sup>. Alle Nicht-H-Atompositionen wurden anisotrop verfeinert und die Positionen der Wasserstoffatome berechnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100671“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [15] Kristallstrukturen weiterer 5,15-Dialkylporphyrine: S. M. LeCours, S. G. DiMaggio, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11854–11864; S.-P. J. Huuskonen, G. S. Wilson, H. L. Anderson, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [16] D. P. Arnold, D. A. James, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3460–3469; P. J. Angiolillo, V. S.-Y. Lin, J. M. Vanderkooi, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12514–12527; V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 645–651; V. S.-Y. Lin, S. G. DiMaggio, M. J. Therien, *Science* **1994**, 264, 1105–1111; H. L. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 972–981; D. P. Arnold, D. A. James, C. H. L. Kennard, G. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2131–2132; D. P. Arnold, L. J. Nitschinsk, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 693–696.

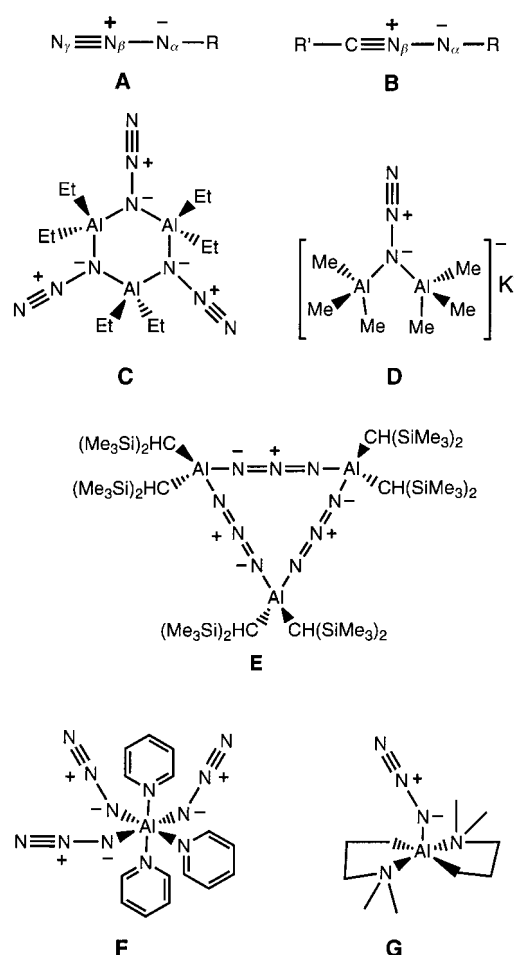
## Die Azid-Nitrilimin-Analogie in der Aluminium-Chemie\*\*

Norbert Emig, François P. Gabbaï, Harald Krautscheid, Régis Réau und Guy Bertrand\*

Kovalente Azide des Typs **A** sind bekannte 1,3-Dipole, die häufig in der organischen Synthese verwendet werden<sup>[1]</sup> und auch in der Anorganischen Chemie zunehmende Bedeutung erlangen.<sup>[2]</sup> Aluminiumazide weisen vielfältige Strukturen auf

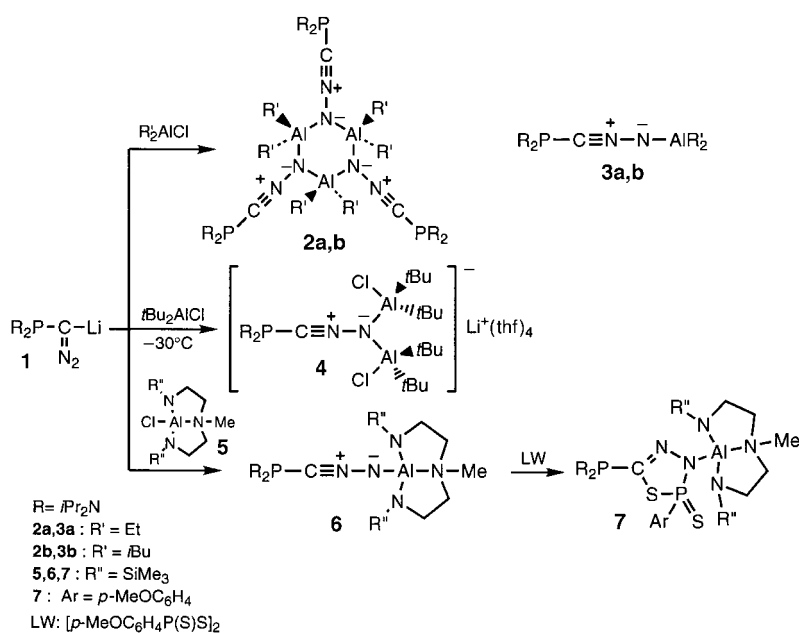
[\*] Dr. G. Bertrand, Dr. N. Emig, Dr. R. Réau  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex (Frankreich)  
Fax: (+33) 561 55 30 03  
E-mail: gbertran@lcc.toul.lcc-toulouse.fr  
Dr. F. P. Gabbaï  
Anorganisch-chemisches Institut der  
Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Fax: (+49) 89-289-13125  
Dr. H. Krautscheid  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76138 Karlsruhe  
Fax: (+49) 721-661-921

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) gefördert. Wir danken der Gottlieb-Daimler- und der Karl-Benz-Stiftung für ein Stipendium an N.E.



(Derivative **C–G**<sup>[3]</sup>) und sind wertvolle Synthesebausteine zur Herstellung von AlN-Halbleiterphasen.<sup>[4]</sup> Lange war die Entwicklung der Chemie der isolobalen Nitrilimine des Typs **B** wegen derer potentiellen Instabilität und des Fehlens geeigneter Synthesemethoden gehemmt. In neuerer Zeit konnten stabile Nitrilimine jedoch hergestellt<sup>[5]</sup> und, wie bei den Aziden, die  $\text{N}_\alpha\text{--N}_\beta$ -Bindung gespalten werden.<sup>[6]</sup> Wir berichten hier über die Herstellung einiger Aluminium-Stickstoff-Verbindungen mit einem Nitrilimingerüst.

Das Lithiumsalz von Bis(diisopropylamino)phosphanyldiazomethan **1**<sup>[7]</sup> reagierte bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF mit  $\text{ClAlEt}_2$  (1 Äquiv.) und  $\text{ClAl}(\text{tBu})_2$ . Nach Aufarbeitung bei Raumtemperatur wurden die Verbindungen **2a** und **2b** in 85 bzw. 90 % Ausbeute isoliert<sup>[8]</sup> (Schema 1). Die IR-Bande bei  $2140\text{ cm}^{-1}$ , die <sup>14</sup>N-NMR-Verschiebungen des  $\text{N}_\beta$ -Zentrums (**2a**:  $-203$  ( $\nu_{1/2} = 147\text{ Hz}$ ); **2b**:  $-203$  ( $\nu_{1/2} = 118\text{ Hz}$ )) und das Vorliegen eines Dubletts für das PC-Kohlenstoffatom (**2a**: 62.89 ( $J_{\text{PC}} = 74.3\text{ Hz}$ ); **2b**: 63.21 ( $J_{\text{PC}} = 62.5\text{ Hz}$ )) im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind in Einklang mit den Nitriliminstrukturen von **3a, b**. Die Verbindungen **2a, b** sind jedoch inert gegenüber dem Lawesson-Reagens, einem der wirksamsten 1,3-Dipolarophile.<sup>[9]</sup> Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **2b**<sup>[10]</sup> wurden aus einer Pentanlösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten (Abb. 1). Die Verbindung **2b** ist ein Trimer des Nitrilimins **3b** und der erste strukturell charakterisierte sechsgliedrige AlN-Heterocyclus mit unterschiedlichen Koordinationszahlen der Stickstoff- und Aluminiumzentren<sup>[11]</sup> (einer an Ein-



Schema 1. Reaktionen der Lithiumsalze **1** mit verschiedenen Aluminiumchloriden.

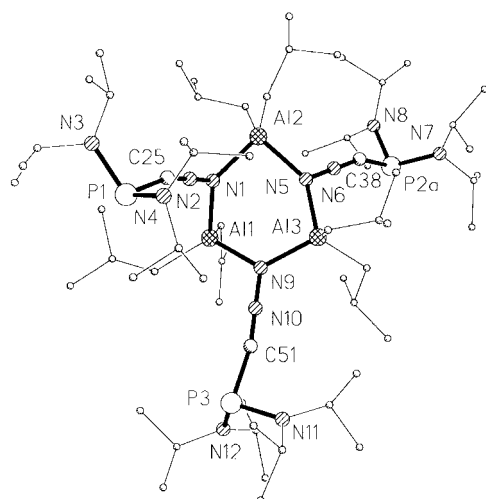
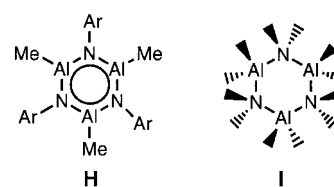


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C25 1.804(7), C25-N2 1.144(7), N2-N1 1.287(6), N1-Al1 1.918(5), N1-Al2 1.893(5); P1-C25-N2 163.1(6), C25-N2-N1 177.9(6), N2-N1-Al1 114.5(4), N2-N1-Al2 119.2(4), Al1-N1-Al2 123.6(3), N1-Al1-N9 98.2(2).

kristallen schlechter Qualität von **2a** durchgeführten Kristallstrukturanalyse zufolge liegt auch diese Verbindung als sechsgliedriger Ring vor). Der zentrale sechsgliedrige ( $Al-N_6$ )-Heterocyclus weist eine Twist-Konformation auf, im Gegensatz zur planaren Geometrie, die nach IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen für das Azid **C** postuliert wurde.<sup>[3a]</sup> Die mittleren endocyclischen Bindungswinkel von 119.6 und 109.6° an den  $N_\alpha$ - bzw. den Al-Zentren spiegeln  $sp^2$ - bzw.  $sp^3$ -Hybridisierungen wider. Die Al- $N_\alpha$ -Bindungen sind mit 1.89–1.93 Å länger als die des bisher einzigen bekannten „aromatischen“ Alumazens **H** (1.78 Å),<sup>[11]</sup> das dreifach koordinierte Al- und N-Zentren enthält. Die Al-N-Bindungslängen ähneln aber denen des Tris(aminoalans) **I** (1.95 Å),<sup>[12]</sup> mit



jeweils vierfach koordinierten Al- und N-Zentren. Die NNC- und PCN-Fragmente sind nahezu linear (N-N-C 177.5–179.7, P-C-N 163.1–169.1°), was auf eine  $sp$ -Hybridisierung der C- und der  $N_\beta$ -Zentren hindeutet. Die  $N_\alpha$ - $N_\beta$ -Bindungslängen liegen mit 1.26–1.29 Å zwischen denen üblicher N-N-Doppel- und N-N-Einfachbindungen, und die  $N_\beta$ -C-Bindungslängen (1.14–1.16 Å) liegen in dem für C-N-Dreifachbindungen typischen Bereich. Diese Daten deuten alle auf eine Heteropropargyl-artige kanonische Struktur des CNN-Fragments hin, im Gegensatz zu den meisten bekannten Nitrilimin, die eine Cumulen-artige Struktur aufweisen.<sup>[13]</sup>

Wir hofften unter Verwendung des sterisch anspruchsvolleren  $ClAl(tBu)_2$  mit der gleichen Reaktion ein stabiles monomeres Nitrilimin zu erhalten. Nach dem Aufarbeiten unterhalb von  $-30^\circ C$  wurden stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **4** aus einer Pentanlösung bei  $-30^\circ C$  erhalten (Schema 1; Abb. 2).<sup>[10]</sup> Die Verbindung **4** ist das zu dem

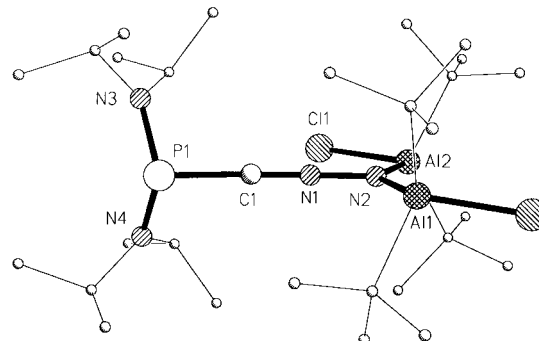


Abb. 2. Struktur des Anions von **4** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C1 1.800(3), C1-N1 1.161(3), N1-N2 1.293(3), N2-Al1 1.954(3), N2-Al2 1.958(3), P1-C1-N1 168.9(3), C1-N1-N2 178.9(3), N1-N2-Al1 107.8(2), N1-N2-Al2 114.5(2), Al1-N2-Al2 137.7(1).

Azidokomplex **D**<sup>[3b]</sup> analoge Nitrilimin mit 1,1- $\mu$ - $N_\alpha$ -verbrückendem Stickstoffzentrum. In beiden Fällen sind die  $Al_2N_2E$ -Fragmente ( $E = C, N$ ) planar (maximale Abweichungen 0.006 Å bei **4**; 0.01 Å bei **C**), was auf eine  $sp^2$ -Hybridisierung des verbrückenden  $N_\alpha$ -Zentrums hinweist, während das  $N_\beta$ -Zentrum  $sp$ -hybridisiert ist (C-N-N 178.9° bei **4**; N-N-N 178° bei **C**). Die Al-N-Bindungen sind mit 1.96 und 1.95 Å in **4** ungefähr genauso lang wie die in **C** (2.03 Å), die N-N-Bindungslänge liegt mit 1.29 Å zwischen den Bindungslängen von N-N-Doppel- und N-N-Einfachbindungen, und die C-N-

Bindungslänge (1.16 Å) ist typisch für eine C-N-Dreifachbindung. Das PCN-Fragment ist nahezu linear (P-C-N 168.9°). Diese Daten weisen ebenfalls auf eine Heteropropargyl-artige kanonische Struktur des CNN-Fragments hin. Die Verbindung **4** ist eines der sehr seltenen Beispiele für ein Lithiumsalz, das eine Al-Cl-Bindung enthält;<sup>[14]</sup> bei Temperaturen über –20 °C zersetzt sich **4** schnell unter Bildung einer komplexen Produktmischung.

Wie wir kürzlich gezeigt haben, konnten unter Verwendung des dreizähligen Diamidoaminliganden [(Me<sub>3</sub>SiNCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NR]<sup>2-</sup> einige monomere Aluminium(III)-Derivate hergestellt werden.<sup>[15]</sup> Das Lithiumsalz **1** wurde daher mit dem Aluminiumchlorid **5** umgesetzt. Nach Aufarbeitung bei Raumtemperatur wurde das Nitrilimin **6**<sup>[8]</sup> als orangefarbenes Öl in 91 % Ausbeute isoliert (Schema 1). Die <sup>31</sup>P-NMR- ( $\delta$  = 48.51) und die <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen ( $\delta$  = 61.17 (d,  $J_{PC}$  = 83.5 Hz)) des PCNN-Skeletts ähneln denen von **2a, b**, die IR-Bande von **6** ist jedoch relativ zu der von **2a, b** zu niedrigerer Frequenz verschoben ( $\tilde{\nu}$  = 2076 cm<sup>-1</sup>;  $\Delta\tilde{\nu}$  = 64 cm<sup>-1</sup>). Der Diamidoaminteil von **6** bedingt einfache NMR-Signale, was mit einer monomeren Struktur in Einklang ist.<sup>[15]</sup> Interessanterweise reagierte **6** im Gegensatz zu **2a, b** mit dem Lawesson-Reagens<sup>[9]</sup> unter Bildung des erwarteten [3+2]-Addukts **7**, das als orangefarbenes Öl in 63 % Ausbeute erhalten wurde.

Das einzige Beispiel für ein vierfach koordiniertes „monomeres“ Aluminiumazid weist im festen Zustand intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen unter Beteiligung der N<sub>α</sub>- und der N<sub>γ</sub>-Zentren auf.<sup>[3d]</sup> Dagegen ist das zum Nitrilimin **6** analoge Azid **8**,<sup>[8]</sup> das in 85 % Ausbeute aus **5** und NaN<sub>3</sub> hergestellt wurde, monomer, wie eine Kristallstrukturanalyse ergab<sup>[10]</sup> (Abb. 3). Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß

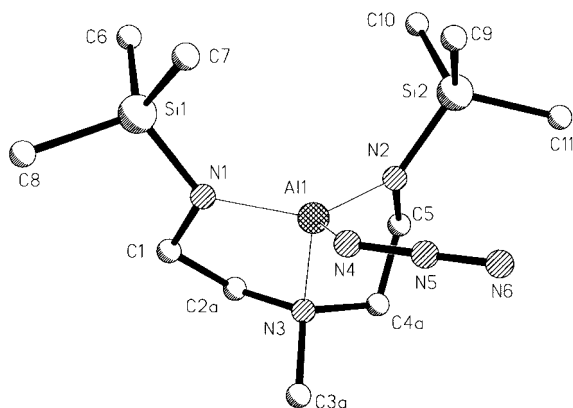


Abb. 3. Struktur von **8** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] Al1-N1 1.805(4), Al1-N2 1.807(4), Al1-N3 1.970(4), Al1-N4 1.837(5), N4-N5 1.212(6), N5-N6 1.137(6), Al1-N4-N5 129.9(4), N4-N5-N6 176.6(5).

Nitrilimine des Typs **B** in der Tat ein Koordinationsverhalten aufweisen, das dem der kovalente Azide des Typs **A** ähnelt.

### Experimentelles

In einem typischen Experiment wurde zu einer Lösung (10 mL) von **1** in THF (hergestellt durch Zugabe einer Lösung von BuLi in Hexan (1.9 mmol) zu Bis(diisopropylamino)phosphanyldiazomethan (0.52 g, 1.9 mmol) bei –78 °C) tropfenweise eine Lösung von Et<sub>2</sub>AlCl in Hexan

(1M, 1.9 mL) bei –78 °C gegeben. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde 1 h gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan (10 mL) aufgenommen und filtriert. Die Verbindung **2a** wurde aus einer Pentanlösung bei –30 °C in Form farbloser Kristalle (0.64 g) isoliert.

Eingegangen am 17. Oktober 1997 [Z11045]

**Stichwörter:** Aluminium • Azide • Diazoverbindungen • Heterocyclen • Lithium • Nitrilimine

- [1] Übersichtsartikel: a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 565; *ibid.* **1963**, 75, 741 bzw. **1963**, 2, 633; b) P. Caramella, P. Grünanger in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**, S. 559.
- [2] a) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 511; b) T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 443; repräsentative aktuelle Beiträge: c) H. Hennig, K. Hofbauer, K. Handke, R. Stich, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 408; d) G. De Munno, T. Poerio, G. Viau, M. Julve, F. Lloret, *ibid.* **1997**, 109, 1531 bzw. **1997**, 36, 1459; e) C. J. Carmalt, A. H. Cowley, R. D. Culp, R. A. Jones, Y.-M. Sun, B. Fitts, S. Whaley, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3108.
- [3] a) J. Müller, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 37; b) J. L. Atwood, W. R. Newberry, *ibid.* **1974**, 65, 145; c) W. Uhl, R. Gerding, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 81; d) R. A. Fischer, A. Miehr, H. Sussek, H. Pritzkow, E. Herdtweck, J. Müller, O. Ambacher, T. Metzger, *Chem. Commun.* **1996**, 2685.
- [4] a) D. C. Boyd, R. T. Haasch, D. R. Mantell, R. K. Schulze, J. F. Evans, W. L. Gladfelter, *Chem. Mater.* **1989**, 1, 119; siehe auch: b) A. Miehr, M. R. Mattner, R. A. Fischer, *Organometallics* **1996**, 15, 2053; c) A. Miehr, O. Ambacher, T. Metzger, E. Born, R. A. Fischer, *Chem. Vap. Deposition* **1996**, 2, 51; d) R. A. Fischer, A. Miehr, E. Herdtweck, M. R. Mattner, O. Ambacher, T. Metzger, E. Born, S. Weinkauff, C. R. Pulham, S. Parsons, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 101; e) C. J. Carmalt, A. H. Cowley, R. D. Culp, R. A. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 1453.
- [5] G. Bertrand, C. Wentrup, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 527.
- [6] M. Granier, A. Baceiredo, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, M. J. Menu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6277.
- [7] G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2663.
- [8] Ausgewählte spektroskopische Daten: **2a**: Schmp. 98 °C; <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 43.2(s); **2b**: Schmp. 142 °C; <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 44.4 (s); **6**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.37 (s, SiMe<sub>3</sub>), 1.16 (d,  $J$  = 6.7 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1.29 (d,  $J$  = 6.7 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1.87 (dt,  $J$  = 11.5, 5.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.94 (s, NCH<sub>3</sub>), 2.20 (dt,  $J$  = 11.5, 5.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.79 (dd,  $J$  = 5.6, 5.8 Hz; 2 CH<sub>2</sub>), 3.46 (septd,  $J$  = 6.7, 6.7 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 3.52 (septd,  $J$  = 6.7, 6.7 Hz, CHCH<sub>3</sub>); **7**: <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 49.1 (d,  $J$  = 4.3 Hz), 104.7 (d,  $J$  = 4.3 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 134.5 (dd,  $J$  = 59.4, 13.4 Hz; PCSP); IR (Pentan):  $\tilde{\nu}$  = 1594 cm<sup>-1</sup>; **8**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.48 (s, SiCH<sub>3</sub>), 1.96 (s, NCH<sub>3</sub>), 1.99 (dt,  $J$  = 11.7, 5.8 Hz; CH<sub>2</sub>), 2.34 (dt,  $J$  = 11.7, 5.7 Hz; CH<sub>2</sub>), 2.91 (dd,  $J$  = 5.7, 5.8 Hz, 2 CH<sub>2</sub>); <sup>27</sup>Al-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = +118 ( $\nu_{1/2}$  = 3800 Hz); <sup>14</sup>N-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –138.9 ( $\nu_{1/2}$  = 70 Hz), –202.9 ( $\nu_{1/2}$  = 15 Hz), –224.5 ( $\nu_{1/2}$  = 25 Hz); IR (THF):  $\tilde{\nu}$  = 2125 cm<sup>-1</sup>.
- [9] N. Dubau-Assibat, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3904.
- [10] Kristallstrukturanalysen: **2b**: C<sub>63</sub>H<sub>138</sub>Al<sub>3</sub>N<sub>12</sub>P<sub>3</sub>, orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a$  = 13.701(7),  $b$  = 14.354(7),  $c$  = 41.008(15) Å,  $V$  = 8065(6) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4, 11282 Reflexe mit  $F > 2\sigma(F_o)$  wurden zur Verfeinerung von 665 Parametern verwendet,  $R1$  = 0.063 und  $wR2$  = 0.196. – **4**: C<sub>45</sub>H<sub>87</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>LiN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a$  = 17.490(5),  $b$  = 11.458(2),  $c$  = 28.904(7),  $\beta$  = 92.67(2)°,  $V$  = 5786.1(24) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4, 9514 Reflexe mit  $F > 2\sigma(F_o)$  wurden zur Verfeinerung von 584 Parametern verwendet,  $R1$  = 0.065 und  $wR2$  = 0.200. – **8**: C<sub>11</sub>H<sub>29</sub>AlN<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a$  = 9.366(1),  $b$  = 8.123(1),  $c$  = 25.794(3) Å,  $\beta$  = 93.76(1)°,  $V$  = 1958.1(4) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4, 2490 Reflexe mit  $F > 2\sigma(F_o)$  wurden zur Verfeinerung von 217 Parametern verwendet,  $R1$  = 0.078 und  $wR2$  = 0.185. –

Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden<sup>[16a]</sup> gelöst und mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert.<sup>[16b]</sup> Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100758“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

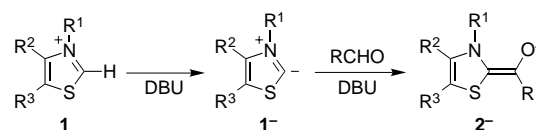
- [11] K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1699.  
 [12] L. V. Interrante, G. A. Sigel, M. Garbaskas, C. Hejna, G. A. Slack, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 252.  
 [13] a) J. L. Faure, R. Réau, M. W. Wong, R. Koch, C. Wentrup, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2819; b) M. W. Wong, C. Wentrup, *ibid.* **1993**, *115*, 7743; c) G. Maier, J. Eckwert, H. P. Reisenauer, A. Bothur, C. Schmidt, *Liebigs Ann.* **1996**, 1041.  
 [14] a) A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 121; b) M. T. Reetz, B. M. Johnson, K. Harms, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2525.  
 [15] a) N. Emig, R. Réau, H. Krautscheid, D. Fenske, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5822; b) N. Emig, H. Nguyen, H. Krautscheid, R. Réau, G. Bertrand, noch unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [16] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467; b) SHELXL-97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.

## Direkte Beobachtung radikalischer Zwischenstufen bei Untersuchungen zum Redoxverhalten von Modellen des Coenzym Thiamin\*\*

Ikuo Nakanishi, Shinobu Itoh, Tomoyoshi Suenobu und Shunichi Fukuzumi\*

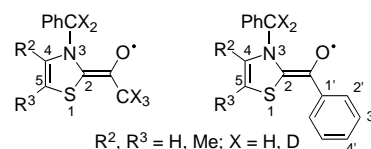
Thiamindiphosphat (ThDP) ist das Coenzym für eine Reihe wichtiger biochemischer Reaktionen, so auch für die Decarboxylierung von Pyruvat zu Acetaldehyd. Die konjugierte Base von 2-Hydroxyethyl-ThDP, ein Acylcarbanion-Äquivalent und als „aktiver Aldehyd“ bekannt, spielt eine Schlüsselrolle in der Katalyse ThDP-abhängiger Enzyme.<sup>[1]</sup> Der aktive Aldehyd kann verschiedene physiologische Elektronenacceptoren reduzieren, z.B. das Liponamid im Pyruvat-Dehydrogenase-Multienzymkomplex,<sup>[2]</sup> das Flavinadenindinucleotid (FAD) in der Pyruvat-Oxidase,<sup>[3]</sup> den  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster in der Pyruvat-Ferredoxin-Oxidoreduktase<sup>[4]</sup> etc. Einfache Thiazoliumionen wurden als Modellverbindungen für das Thiamin-Coenzym ausgiebig untersucht. Dabei gewann man wertvolle Informationen über den entscheidenden Schritt der ThDP-abhängigen enzymatischen Reaktionen.<sup>[5-10]</sup> Der aktive Aldehyd reagiert jedoch, sofern keine Oxidationsmittel

zugegen sind, mit einem zweiten Pyruvat- oder Aldehydmolekül leicht nach Art einer Acyloin-Kondensation.<sup>[11,12]</sup> Diese Reaktivität der aktiven Aldehyde verhinderte bisher die direkte Bestimmung der wichtigsten Eigenschaften dieser Zwischenstufen, so auch die ihrer Oxidationspotentiale.<sup>[12]</sup> Darum konnte auch bis jetzt noch keine direkte Beobachtung radikalischer Zwischenstufen bei Reaktionen mit Thiamin-Coenzymmodellverbindungen beschrieben werden. Wir berichten hier über die direkte Beobachtung radikalischer Zwischenstufen der „aktiven Aldehyde“  $2^-$  mit der Cyclovoltammetrie bei tiefen Temperaturen und mit der ESR-Spektroskopie. Die „aktiven Aldehyde“  $2^-$  bilden sich aus den 3-Benzylthiazoliumsalzen **1** und einfachen Aldehyden wie Acetaldehyd und Benzaldehyd in Gegenwart von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU).



- a  $\text{R}^1 = \text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$   
 b  $\text{R}^1 = \text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$   
 c  $\text{R}^1 = \text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$   
 d  $\text{R}^1 = \text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$   
 e  $\text{R}^1 = \text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$   
 f  $\text{R}^1 = \text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$   
 g  $\text{R}^1 = \text{PhCD}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$   
 h  $\text{R}^1 = \text{PhCH}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R} = \text{CD}_3$   
 i  $\text{R}^1 = \text{PhCD}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$

Ein Cyclovoltammogramm (CV) des aktiven Aldehyd  $2a^-$ , der in situ entsteht, wenn man reines DBU ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) zu einer entgasten Lösung von 3-Benzylthiazolium-Ion **1a** ( $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ), Acetaldehyd (0.25 M) und 0.10 M Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) in Acetonitril (MeCN) gibt, zeigt bei 233 K zwei reversible Einelektronenoxidationswellen bei  $E_{\text{ox}}^0 = -0.95$  und  $-0.74 \text{ V}$  gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE).<sup>[13]</sup> Bei 298 K lassen sich wegen der schnellen Acyloinkondensation von  $2a^-$  mit einem zweiten Aldehydmolekül keine reversiblen Peaks beobachten. Bei 233 K läßt sich solch ein reversibles CV nur in Gegenwart aller Komponenten messen, d.h. mit **1a**, DBU und dem Aldehyd. Dies deutet darauf hin, daß die elektrochemische Redoxreaktion am aktiven Aldehyd  $2a^-$  und nicht am ursprünglichen Aldehyd stattfindet. Die beiden Einelektronenoxidationspotentiale ( $E_{\text{ox}(1)}^0$  und  $E_{\text{ox}(2)}^0$ ) wurden auch für zahlreiche andere aktive Aldehyde bestimmt (Tabelle 1). Die



[\*] Prof. Dr. S. Fukuzumi, I. Nakanishi, Dr. S. Itoh, Dr. T. Suenobu  
 Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering  
 Osaka University  
 2-1 Yamada-oka Suita Osaka 565-0871 (Japan)  
 Fax: (+81) 6-879-7370  
 E-mail: fukuzumi@chem.eng.osaka-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde teilweise durch das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

$E_{\text{ox}(1)}^0$ - und  $E_{\text{ox}(2)}^0$ -Werte von  $2a^-$ – $2c^-$ , die man mit Acetaldehyd erhält, sind um 200–300 mV negativer als die der aktiven Aldehyde  $2d^-$ – $2f^-$ , die sich mit Benzaldehyd bilden. Die Substituenten am Thiazoliumring beeinflussen das Oxi-