

Kristallstrukturdaten für **4**·2C₅H₅N: $M_r = 1667.66$; triklin, Raumgruppe P\bar{1}, $a = 11.052(2)$, $b = 13.110(2)$, $c = 16.970(4)$ Å, $\alpha = 81.88(2)$, $\beta = 89.68(2)$, $\gamma = 77.20(2)$ °, $V = 2372.9(8)$ Å³, $Z = 1$, $T = 293$; $\rho_{ber} = 1.167$ g cm⁻³; $\mu = 0.987$ mm⁻¹; Kristallabmessungen: $0.25 \times 0.35 \times 0.45$ mm; Diffraktometer: Enraf-Nonius MACH3; Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 1.54184$ Å); Scan-Modus: $\omega/2\theta$; Bereich: $3.5 < \theta < 74.6$; 10156 gemessene Reflexe; 9712 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0186$); 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); $T_{min}/T_{max} = 0.7302/0.7839$; R -Werte: $RI = 0.0847$, $wR2 = 0.2492$ [$I > 2\sigma(I)$] bzw. $RI = 0.1344$, $wR2 = 0.2784$ (alle Daten); Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86, G. Sheldrick, **1990**), Verfeinerung gegen F^2 mit Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methoden (SHELXL-93, G. Sheldrick, **1993**); 548 Parameter, 28 Zwangsbedingungen, max./min. Restelektronendichte: $0.662/-0.825$ e Å⁻³. Alle Nicht-H-Atompositionen wurden anisotrop verfeinert und die Positionen der Wasserstoffatome berechnet. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) 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-Dialkinylporphyrine: S. M. LeCours, S. G. DiMango, 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. DiMango, 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*

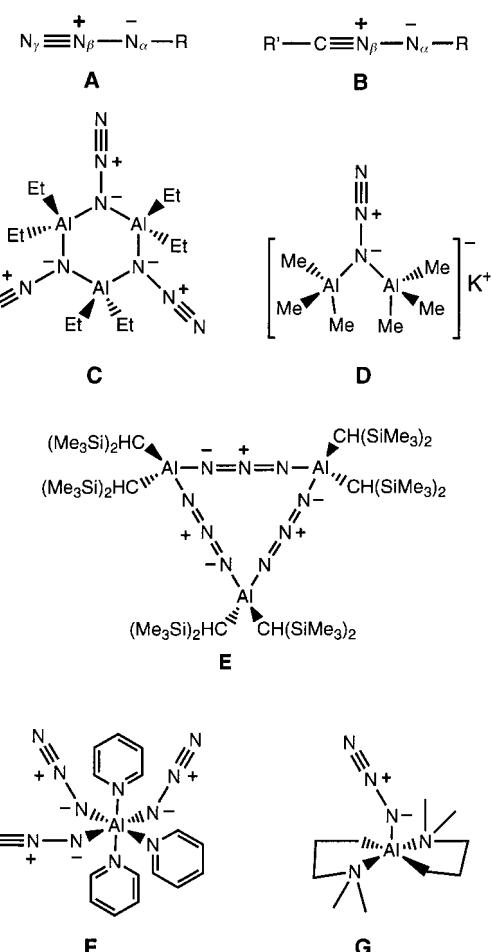
Kovalente Azide des Typs **A** sind bekannte 1,3-Dipole, die häufig in der organischen Synthese verwendet werden^[1] und auch in der Anorganischen Chemie zunehmende Bedeutung erlangen.^[2] Aluminiumazide weisen vielfältige Strukturen auf

[*] Dr. G. Bertrand, Dr. N. Emig, Dr. R. Réau
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 561553003
E-mail: gbertran@lctoul.lcc-toulouse.fr

Dr. F. P. Gabbaï
Anorganisch-chemisches Institut der
Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Fax: (+49) 89-289-13125

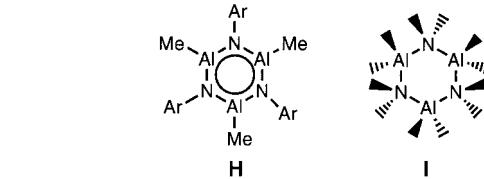
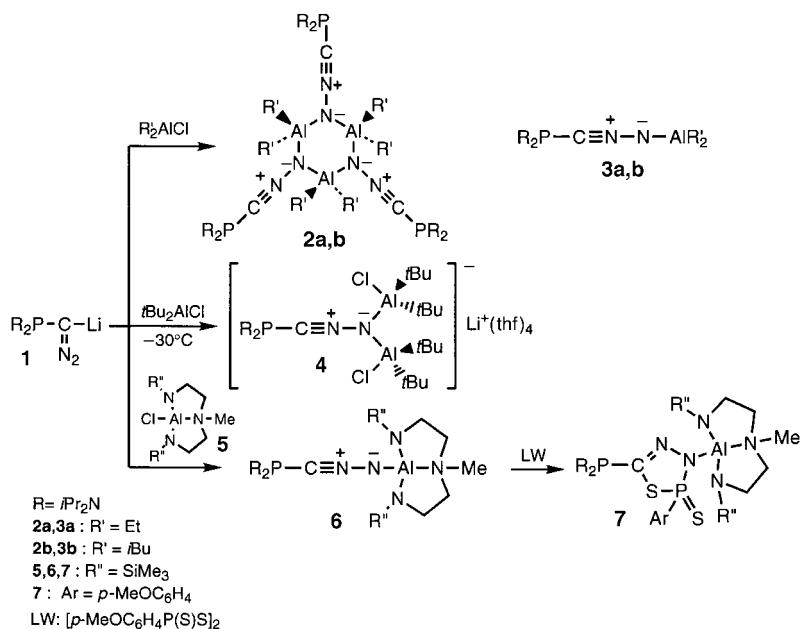
Dr. H. Krautscheid
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76138 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-661-921

[**] 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.



(Derivate **C–G**^[3]) und sind wertvolle Synthesebausteine zur Herstellung von AlN-Halbleiterphasen.^[4] 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^[5] und, wie bei den Aziden, die N_α-N_β-Bindung gespalten werden.^[6] Wir berichten hier über die Herstellung einiger Aluminium-Stickstoff-Verbindungen mit einem Nitrilimingerüst.

Das Lithiumsalz von Bis(diisopropylamino)phosphanyldiazomethan **1**^[7] reagierte bei -78°C in THF mit ClAlEt₂ (1 Äquiv.) und ClAlBu₂. Nach Aufarbeitung bei Raumtemperatur wurden die Verbindungen **2a** und **2b** in 85 bzw. 90% Ausbeute isoliert^[8] (Schema 1). Die IR-Bande bei 2140 cm⁻¹, die ¹⁴N-NMR-Verschiebungen des N_β-Zentrums (**2a**: -203 ($\nu_{1/2} = 147$ Hz); **2b**: -203 ($\nu_{1/2} = 118$ Hz)) und das Vorliegen eines Dubletts für das PC-Kohlenstoffatom (**2a**: 62.89 ($J_{PC} = 74.3$ Hz); **2b**: 63.21 ($J_{PC} = 62.5$ Hz)) im ¹³C-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.^[9] Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **2b**^[10] wurden aus einer Pentanlösung bei -30°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^[11] (einer an Ein-



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_β -Zentren hindeutet. Die N_α - N_β -Bindungslängen liegen mit 1.26–1.29 Å zwischen denen üblicher N-N-Doppel- und N-N-Einfachbindungen, und die N_β -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 Nitriliminen, die eine Cumulenartige Struktur aufweisen.^[13]

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

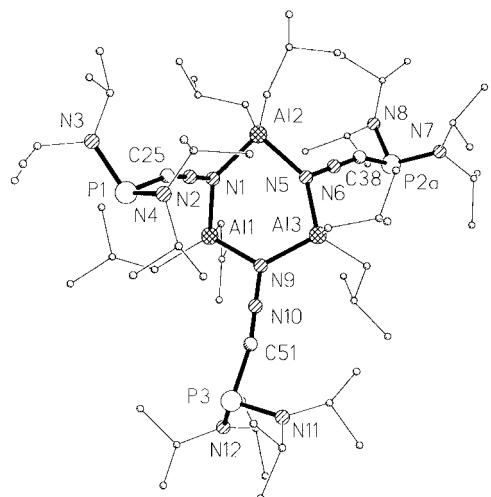


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C25 1.804(7), C25-N2 1.144(7), N2-N1 1.287(6), N1-Al1 1.918(5), N1-Al2 1.893(5); P1-C25-N2 163.1(6), C25-N2-N1 177.9(6), N2-N1-Al1 114.5(4),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

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

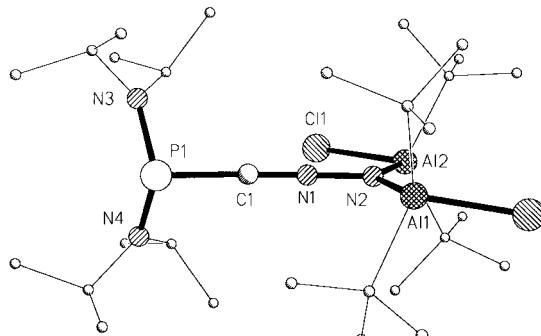


Abb. 2. Struktur des Anions von **4** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C1 1.800(3), C1-N1 1.161(3), N1-N2 1.293(3), N2-Al1 1.954(3), N2-Al2 1.958(3), P1-C1-N1 168.9(3), C1-N1-N2 178.9(3), N1-N2-Al1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

Azidokomplex **D**^[3b] analoge Nitrilimin mit 1,1- μ - N_α -verbrückendem Stickstoffzentrum. In beiden Fällen sind die $\text{Al}_2\text{N}_2\text{E}$ -Fragmente ($\text{E} = \text{C}, \text{N}$) planar (maximale Abweichungen 0.006 Å bei **4**; 0.01 Å bei **C**), was auf eine sp^2 -Hybridisierung des verbrückenden N_α -Zentrums hinweist, während das N_β -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;^[14] bei Temperaturen über –20 °C zersetzt sich **4** schnell unter Bildung einer komplexen Produktmischung.

Wie wir kürzlich gezeigt haben, konnten unter Verwendung des dreizähnigen Diamidoaminliganden $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}]^2-$ einige monomere Aluminium(III)-Derivate hergestellt werden.^[15] Das Lithiumsalz **1** wurde daher mit dem Aluminiumchlorid **5** umgesetzt. Nach Aufarbeitung bei Raumtemperatur wurde das Nitrilimin **6**^[8] als orangefarbenes Öl in 91 % Ausbeute isoliert (Schema 1). Die ^{31}P -NMR- ($\delta = 48.51$) und die ^{13}C -NMR-Verschiebungen ($\delta = 61.17$ (d, $J_{\text{PC}} = 83.5$ 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 $^{-1}$; $\Delta\tilde{\nu} = 64$ cm $^{-1}$). Der Diamidoaminteil von **6** bedingt einfache NMR-Signale, was mit einer monomeren Struktur im Einklang ist.^[15] Interessanterweise reagierte **6** im Gegensatz zu **2a, b** mit dem Lawesson-Reagens^[9] 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_a- und der N_b-Zentren auf.^[3d] Dagegen ist das zum Nitrilimin **6** analoge Azid **8**,^[8] das in 85 % Ausbeute aus **5** und NaN₃ hergestellt wurde, monomer, wie eine Kristallstrukturanalyse ergab^[10] (Abb. 3). Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß

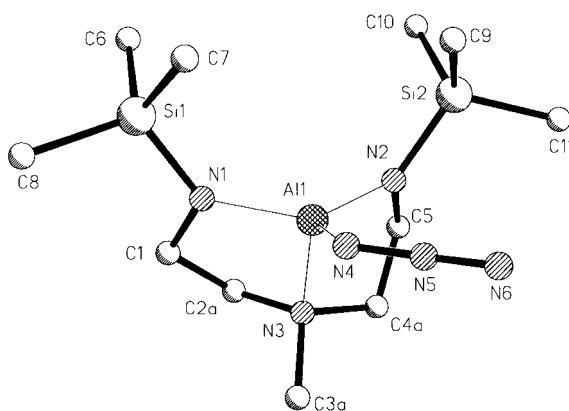


Abb. 3. Struktur von **8** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1-N1 1.805(4), Al1-N2 1.807(4), Al1-N3 1.970(4), Al1-N4 1.837(5), N4-N5 1.212(6), N5-N6 1.137(6), Al1-N4-N5 129.9(4), N4-N5-N6 176.6(5).

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 Zugeben 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 Et₂AlCl 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. Dehnische, *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**, *J28*, 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. Weinkauf, 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; ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 43.2$ (s); **2b**: Schmp. 142 °C; ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 44.4$ (s); **6**: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.37$ (s, SiMe₃), 1.16 (d, $J = 6.7$ Hz, CHCH₃), 1.29 (d, $J = 6.7$ Hz, CHCH₃), 1.87 (dt, $J = 11.5$, 5.6 Hz, CH₂), 1.94 (s, NCH₃), 2.20 (dt, $J = 11.5$, 5.8 Hz, CH₂), 2.79 (dd, $J = 5.6$, 5.8 Hz; 2CH₂), 3.46 (septd, $J = 6.7$, 6.7 Hz, CHCH₃), 3.52 (septd, $J = 6.7$, 6.7 Hz; CHCH₃); **7**: ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 49.1$ (d, $J = 4.3$ Hz), 104.7 (d, $J = 4.3$ Hz); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 134.5$ (dd, $J = 59.4$, 13.4 Hz; PCSP); IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 1594$ cm $^{-1}$; **8**: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.48$ (s, SiCH₃), 1.96 (s, NCH₃), 1.99 (dt, $J = 11.7$, 5.8 Hz; CH₂), 2.34 (dt, $J = 11.7$, 5.7 Hz; CH₂), 2.91 (dd, $J = 5.7$, 5.8 Hz, 2CH₂); ^{27}Al -NMR (C_6D_6): $\delta = +118$ ($\nu_{1/2} = 3800$ Hz); ^{14}N -NMR (C_6D_6): $\delta = -138.9$ ($\nu_{1/2} = 70$ Hz), –202.9 ($\nu_{1/2} = 15$ Hz), –224.5 ($\nu_{1/2} = 25$ Hz); IR (THF): $\tilde{\nu} = 2125$ cm $^{-1}$.
- [9] N. Dubau-Assibat, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3904.
- [10] Kristallstrukturanalysen: **2b**: $\text{C}_{63}\text{H}_{138}\text{Al}_3\text{N}_{12}\text{P}_3$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 13.701(7)$, $b = 14.354(7)$, $c = 41.008(15)$ Å, $V = 8065(6)$ Å 3 , $Z = 4$, 11282 Reflexe mit $F > 2\sigma(F_0)$ wurden zur Verfeinerung von 665 Parametern verwendet, $R1 = 0.063$ und $wR2 = 0.196$. – **4**: $\text{C}_{45}\text{H}_{87}\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{LiN}_4\text{O}_4\text{P}$, 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 3 , $Z = 4$, 9514 Reflexe mit $F > 2\sigma(F_0)$ wurden zur Verfeinerung von 584 Parametern verwendet, $R1 = 0.065$ und $wR2 = 0.200$. – **8**: $\text{C}_{11}\text{H}_{29}\text{AlN}_6\text{Si}_2$, 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 3 , $Z = 4$, 2490 Reflexe mit $F > 2\sigma(F_0)$ wurden zur Verfeinerung von 217 Parametern verwendet, $R1 = 0.078$ und $wR2 = 0.185$.

- Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden^[16a] gelöst und mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert.^[16b] 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. Garbauskas, 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 Coenzyms Thiamin**

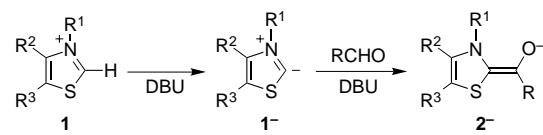
Ikuo Nakanishi, Shinobu Itoh, Tomoyoshi Suenobu und Shunichi Fukuzumi*

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.^[1] Der aktive Aldehyd kann verschiedene physiologische Elektronenacceptoren reduzieren, z.B. das Liponamid im Pyruvat-Dehydrogenase-Multienzymkomplex,^[2] das Flavinadenindinucleotid (FAD) in der Pyruvat-Oxidase,^[3] den Fe₄S₄-Cluster in der Pyruvat-Ferrodoxin-Oxidoreduktase^[4] 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.^[5-10] Der aktive Aldehyd reagiert jedoch, sofern keine Oxidationsmittel

[*] 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

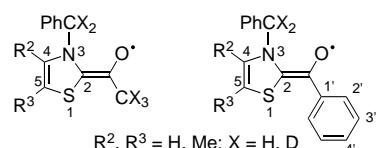
[**] Diese Arbeit wurde teilweise durch das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

zugegen sind, mit einem zweiten Pyruvat- oder Aldehydmolekül leicht nach Art einer Acyloin-Kondensation.^[1,11] Diese Reaktivität der aktiven Aldehyde verhinderte bisher die direkte Bestimmung der wichtigsten Eigenschaften dieser Zwischenstufen, so auch die ihrer Oxidationspotentiale.^[12] 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** R¹ = PhCH₂, R² = Me, R³ = H, R = Me
- b** R¹ = PhCH₂, R² = R³ = Me, R = Me
- c** R¹ = PhCH₂, R² = R³ = H, R = Me
- d** R¹ = PhCH₂, R² = Me, R³ = H, R = Ph
- e** R¹ = PhCH₂, R² = R³ = Me, R = Ph
- f** R¹ = PhCH₂, R² = R³ = H, R = Ph
- g** R¹ = PhCD₂, R² = Me, R³ = H, R = Me
- h** R¹ = PhCH₂, R² = Me, R³ = H, R = CD₃
- i** R¹ = PhCD₂, R² = Me, R³ = H, R = Ph

Ein Cyclovoltammogramm (CV) des aktiven Aldehyds **2a⁻**, der in situ entsteht, wenn man reines DBU (1.0 × 10⁻² M) zu einer entgasten Lösung von 3-Benzylthiazolium-Ion **1a** (5.0 × 10⁻³ 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 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode (SCE).^[13] 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



$E_{\text{ox}(1)}^0$ - 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 Oxida-