

für die H-Atome in **1c, d** vergleichsweise weniger negative Ladungsdichten ( $\text{SiH}_3^+$ :  $-0.152$ ,  $(\text{NH}_3)_2\text{SiH}_3^+$ :  $-0.188$ ,  $(\text{OH}_2)_2\text{SiH}_3^+$ :  $-0.183$ ,  $(\text{PH}_3)_2\text{SiH}_3^+$ :  $-0.144$ ,  $(\text{SH}_2)_2\text{SiH}_3^+$ :  $-0.149$ ).

Die Strukturunterschiede zwischen **1a–d** haben deutliche Reaktivitätsunterschiede zur Folge, wie erste Experimente ergaben. So nimmt die Hydrolyseanfälligkeit und ganz allgemein die Reaktivität gegenüber Nucleophilen in der Reihe **1b** < **1c** < **1d** drastisch zu. Mit Pyridin reagiert **1b** überraschenderweise wie ein Oxoniumsalz unter Transfer einer Methylgruppe und Bildung eines neutralen Fünfring-Silyl ethers; dagegen reagieren **1c, d** unter Austausch eines Donormoleküls. Die Zugabe von Acetonitril führt bei **1c** zum Austausch eines Donormoleküls, bei **1d** hingegen zur Bildung eines Produktes mit bislang unbekannter Struktur und bei **1b** zu keiner Reaktion.

Die hier beschriebene Stabilisierung eines Silicium-Ions mit O-, S- oder P-Donoren hat interessante strukturelle und bindungstheoretische Konsequenzen und bietet darüber hinaus die Möglichkeit zur Reaktivitätssteuerung. Dieses Konzept sollte auch auf andere Element-Kationen des Typs  $\text{R}_x\text{El}^{n+}$  übertragbar sein.

eingegangen am 23. Dezember 1998 [Z 12822]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2048–2050

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Donor-Acceptor-Systeme • Moleküldynamik • Silicium

- [1] a) Übersicht: P. Lickiss in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 1* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, **1998**, S. 557–594; b)  $\sigma$ -Donoren: J. Y. Corey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 4034–4035; B. J. Aylett, J. M. Campbell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 159; Hensen, T. Zengerly, P. Pickel, G. Klebe, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 725; c) A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1387–1389; d) A. R. Bassindale, T. Stout, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3403–3406; e) J. Chojnowski, W. Stanczyk, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 243–307; f) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1993**, 153–156; g) S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4514–4519.
- [2]  $\pi$ -Donoren: a) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917; b) P. Jutzi, E. A. Bunte, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1636–1638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1605; c) H.-U. Steinberger, T. Müller, N. Auner, C. Maerker, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 667–669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 626–628.
- [3] C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1311.
- [4] J. Belzner, D. Schär, B. O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1995**, *14*, 1840.
- [5] Die Chlorsilane wurden durch Umsetzung der entsprechenden Aryllithiumverbindungen mit Trichlorsilan erhalten (siehe Hintergrundinformationen).
- [6] Geeignete Kristalle von **1b** wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Diethylether bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Siemens-P2(1)-Diffraktometer, SHELXTL plus, SHELXL-93, Direkte Methoden. Kristalldaten: triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$ ;  $a = 8.226(7)$ ,  $b = 10.249(7)$ ,  $c = 12.059(13)$  Å,  $\alpha = 111.21(7)$ ,  $\beta = 99.04$ ,  $\gamma = 94.97^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 924.6(14)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.510$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 0.296$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 436$ , Siemens-Diffraktometer, Mo $_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å, Graphitmonochromator, Wyckoff-Scan;  $1.85 \leq \theta \leq 27^\circ$ ; 4324 Reflexe, 4036 unabhängige Reflexe,  $R_F = 0.0677$  ( $wR_F = 0.1381$ ) für 2831 Reflexe mit  $I > 2\sigma I$  249 Parameter, max./min. Restelektronendichte  $0.5$ – $0.3$  e Å $^{-3}$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome – außer H(1),

welches anisotrop verfeinert wurde – an berechneten Positionen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-113253“ 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).

- [7] N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 25–41.
- [8] a) B. Becker, R. J. P. Corriu, C. Guérin, B. Henner, Q. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, C25; b) C. Maerker, J. Kapp, P. von R. Schleyer in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials, Vol. 2* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1996**, S. 329–359.
- [9] Zu einigen Basen-Addukten von  $\text{SiH}_3^+$  wurden bereits Rechnungen durchgeführt. Übersicht: C. Maerker, P. von R. Schleyer in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 1* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, **1998**, S. 513–555.
- [10] Das  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-Spektrum von **1d** wurde freundlicherweise von Dr. A. Sebald, Bayerisches GeoInstitut, Universität Bayreuth, aufgenommen.

## Oxidfreie Sol-Gel-Chemie: Synthese von Tris(dialkylamino)silazanen aus einem kohlenstofffreien, porösen Siliciumdiimidgel

Riccardo Rovai, Christian W. Lehmann und John S. Bradley\*

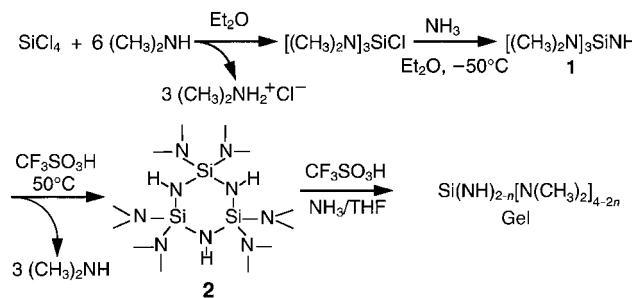
Die Sol-Gel-Chemie spielt bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von Oxidmaterialien – darunter mikroporösen Oxiden und dichten Keramiken – eine wichtige Rolle.<sup>[1, 2]</sup> Für Sol-Gel-Verfahren mit nichtoxidischen Verbindungen gibt es nur wenige Beispiele,<sup>[3–5]</sup> und die einzige Sol-Gel-Synthese einer Silicium-Stickstoff-Verbindung ist die eines Si/C/N-Feststoffs. Durch Umsetzung von Methyltrichlorsilan mit Bistrimethylsilylcarbodiimid entsteht ein nichtporöses Gel, in dem Gerüststrukturen vorhanden sind, die nur SiNCNS-Einheiten enthalten.<sup>[6, 7]</sup> Wir versuchen, mit Siliciumamiden unter milden Bedingungen kohlenstofffreie  $\text{SiM}(\text{NH})_x$ -Gеле (M = Si oder Metallzentrum) herzustellen, um daraus durch Sol-Gel-Synthese nichtoxidische Keramiken sowie Nitrodosilicate zu erhalten.<sup>[8–10]</sup> Derartige Gele wären die Azoanaloga der auf Silicium basierenden Oxide, und das zum Silicagel analogen Nitridosilicat wäre ein Siliciumdiimidgel ( $\text{Si}(\text{NH})_2$ ). Als Zugang zu diesem Material kann man sich einen Imid/Nitrid-Reaktionsweg vorstellen, in dem Dialkylamidosiliciumverbindungen mit Ammoniak umgesetzt und durch Kondensationen in ein Imidgel überführt werden.

Reaktionen von  $\text{Si}(\text{NR}_2)_4$ -Verbindungen sowie deren Di-metallanaloga mit Ammoniak geben amorphe Pulver.<sup>[11–16]</sup> In OM-CVD-Experimenten mit  $\text{Si}(\text{NR}_2)_4$  und Ammoniak wur-

[\*] Prof. Dr. J. S. Bradley  
Department of Chemistry  
University of Hull  
Cottingham Road, Hull, HU6 7RX (Großbritannien)  
E-mail: J.S.Bradley@chem.hull.ac.uk  
Dipl.-Chem. R. Rovai, Dr. C. W. Lehmann  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr

den Siliciumnitridfilme erhalten.<sup>[17]</sup> Siliciumdiimidgele aus diesen und allen anderen untersuchten Reaktanten wurden aber nicht beobachtet. Wir berichten hier über die Herstellung eines Siliciumimidgels durch säurekatalysierte Ammonolyse von bisher nicht bekanntem Tris(dimethylamino)silylamin  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiNH}$  **1**, das wir aus Siliciumtetrachlorid in hohen Ausbeuten und Reinheiten hergestellt haben. Wahrscheinlich ist der erste Schritt bei dieser Reaktion die säurekatalysierte Selbstkondensation von **1** zum cyclischen Trimer  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiNH}_3$  **2**, dessen Kristallstruktur wir beschreiben. Die unter milden Bedingungen ablaufende säurekatalysierte Ammonolyse von **2** oder die nacheinander ablaufende Selbstkondensation und Ammonolyse von **1** – was gleichwertig ist – liefern ein gallertartiges, lichtdurchlässiges Gel. Beim Trocknen unter milden Bedingungen in einer Ammoniakatmosphäre entsteht aus diesem nichttoxischen Gel ein Siliciumdiimidxerogel mit großer Oberfläche. Dieses Material ist das erste bekannte poröse nichttoxische Silicatgel.

Die Verbindung **1** wurde als farblose Flüssigkeit in hohen Ausbeuten aus Siliciumtetrachlorid erhalten (Schema 1) und  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR- sowie IR-spektroskopisch, elementaranalytisch und massenspektrometrisch charakterisiert. Die Verbindung kann unter Atmosphärendruck destilliert werden, ohne daß sie sich zersetzt. **1** ist die einfachste Verbindung



Schema 1. Synthese von **1** und **2** sowie des lichtdurchlässigen Gels der Zusammensetzung  $\text{Si}(\text{NH}_2)_{2-n}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ .

der Serie  $(\text{R}_2\text{N})_n\text{Si}(\text{NH}_2)_{(4-n)}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $n = 3$ ) und eines der sehr wenigen bekannten Tris(amido)silylamine.<sup>[18]</sup> Daneben haben wir auch das zu **1** analoge Tris(morpholino)silylamin als kristallinen Feststoff hergestellt, dessen Synthese und Struktur an anderer Stelle beschrieben werden.

Erhitzt man **1** in Gegenwart von Ammoniak im Überschuß unter autogenem Druck (100 bar) auf 110 °C, so entsteht ein weißes Pulver, bei dem es sich IR-Spektren zufolge um  $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$  handelt.<sup>[19]</sup> Das Material weist eine kleine Oberfläche auf ( $< 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), und wahrscheinlich ist es das gleiche, das bei Union Carbide durch säurekatalysierte Ammonolyse von  $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$  hergestellt wird.<sup>[11]</sup> Setzt man **1** allerdings entweder rein oder gelöst in THF bei 50 °C in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure in katalytischer Menge um, so entsteht durch Selbsttransaminierung unter Verlust von Dimethylamin vorwiegend das cyclische Trimer **2** (80 % Ausbeute nach MS, 61 % nach dem Umkristallisieren, Schema 1). **2** ist bereits als Produkt der Reaktion von  $(\text{Cl}_2\text{SiNH})_3$  (ein in 3 % Ausbeute entstehendes Nebenprodukt der Reaktion von Ammoniak mit Siliciumtetrachlorid) mit Dimethyl-

amin beschrieben worden,<sup>[20, 21]</sup> nicht aber dessen Struktur und Chemie. Die Molekülstruktur von **2** wurde röntgenstrukturanalytisch bestimmt (Abbildung 1). Die Verbindung besteht aus einem sechsgliedrigen  $\text{Si}_3\text{N}_3$ -Ring, in dem jedes der drei Si-Atome an zwei exocyclische Stickstoffatome von Dimethylaminogruppen sowie an zwei endocyclische NH-Gruppen gebunden und damit von vier N-Atomen umgeben

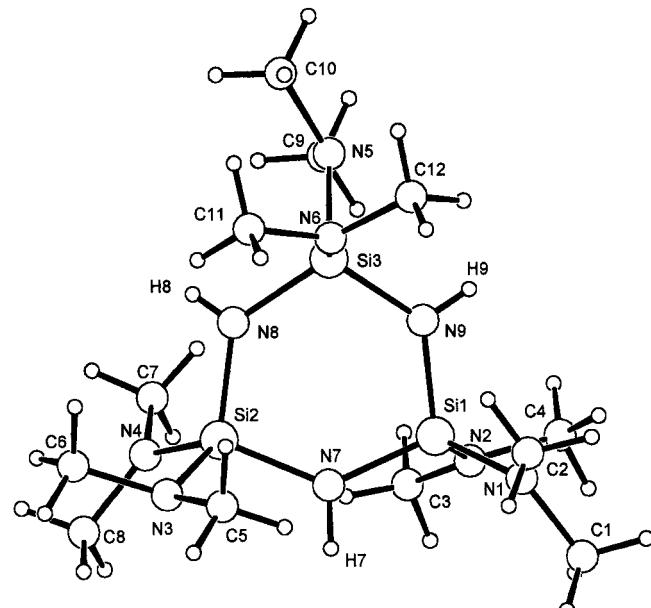


Abbildung 1. Ansicht der Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [nm] und Winkel [°]: Si1-N1 0.1717(2), Si1-N2 0.1716(2), Si1-N7 0.1722(1), Si1-N9 0.1723(2), Si2-N3 0.1736(2), Si2-N4 0.1718(2), Si2-N7 0.1718(2), Si2-N8 0.1715(2), Si3-N5 0.1730(2), Si3-N6 0.1713(2), Si3-N8 0.1717(2), Si3-N9 0.1710(2), N7-H7 0.091(2), N8-H8 0.073(2), N9-H9 0.081(2); N9-Si1-N7 106.2(1), N8-Si2-N7 105.3(1), N9-Si3-N8 107.1(1), Si2-N7-H7 113.6(13), Si1-N7-H7 113.1(13), Si2-N8-H8 116.3(19), Si3-N8-H8 112.8(19), Si1-N9-H9 116.4(16), Si3-N9-H9 112.8(16).

ist. Die mittlere Abweichung der Si- und der N-Atome von der durch den sechsgliedrigen Ring verlaufenden Ebene beträgt 0.105 Å. Die Winkelsummen an den drei endocyclischen N-Atomen N7–N9 betragen 360.0, 360.1 bzw. 359.9° und belegen damit, daß diese N-Atome planar umgeben sind.

Setzt man die durch säurekatalysierte Selbstkondensation von **1** in THF erhaltene Mischung Ammoniak aus, geliert sie ohne weitere Abgabe von Dimethylamin zu einem gallertartigen, formstabilen, lichtdurchlässigen Gel. Daß **2** ein Intermediat bei der Ammonolyse von **1** ist, wird durch die schnelle Gelbildung belegt, die eintritt, wenn eine 1 Mol-% Trifluormethansulfonsäure enthaltende THF-Lösung von **2** Ammoniak ausgesetzt wird. Es scheint, daß zur schnellen Gelbildung vier Äquivalente Ammoniak nötig sind und nicht drei, wie man aufgrund der Stöchiometrie der Ammonolyse erwarten könnte. Wenn man ein auf diese Weise in einem Glaszyylinder erhaltenes Gel mehrere Tage unter ständigem Austausch der Gasphase gegen Argon trocknete, löste sich das Gel von den Wänden ab und schrumpfte, behielt aber seine zylindrische Form, bis es nach ca. 50 % linearem Schrumpfen zusammenfiel. Wir haben bisher nicht versucht, die Trocknung so zu optimieren, daß vollständig getrocknete Monolithe entstehen, untersuchen aber derzeit die Einflüsse von Veränderungen

bei der Gelbildung und variieren die Alkylsubstituenten des Tris(dialkylamido)silylamin-Reaktanten.

Das durch Trocknen unter verminderter Druck hergestellte Xerogel, das eine Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberfläche von ca.  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  aufweist, enthält verbliebene Dimethylaminogruppen, wie durch  $\nu(\text{CH})$ -Banden im IR-Spektrum des getrockneten Materials belegt wird. Eine auf der  $\nu(\text{NH})$ -Hauptbande ( $3362 \text{ cm}^{-1}$ ) befindliche Schulter geringer Intensität ( $3475 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie eine intensitätsschwarze Bande bei  $1551 \text{ cm}^{-1}$  in den IR-Spektren der getrockneten Gele ordnen wir den  $\nu(\text{NH}_2)$ - und  $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden von  $\text{SiNH}_2$ -Gruppen zu. Dem Vorhandensein dieser Banden zufolge war die Kondensation zum Zeitpunkt der Bildung des steifen Gels noch nicht vollständig. Bei Thermogravimetrie(TGA)/MS-Untersuchungen (Argonstrom,  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $25$ – $900^\circ\text{C}$ ) der Gele wurden nur Dimethylamin und Ammoniak abgegeben, deren Eliminierung bei der Vervollständigung der Kondensation erwartet wird. Setzt man das Gel bei  $50^\circ\text{C}$  15 h einem Argonstrom aus, so werden alle Dimethylaminogruppen entfernt. Das IR-Spektrum des resultierenden Feststoffs enthält nur die Banden von  $\nu(\text{NH})$ -,  $\nu(\text{NH}_2)$ -,  $\delta(\text{NH}_2)$ - und Si-N-Schwingungen, die den weißen, amorphen Feststoff, dessen Oberfläche  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  beträgt, als ein poröses, kohlenstofffreies Siliciumdiimidgel mit terminalen  $\text{NH}_2$ -Gruppen identifizieren.

Die hier beschriebene Imidchemie ist direkt analog zur hydrolytischen Sol-Gel-Chemie von Tetraalkylorthosilicaten zur Herstellung von Silicagelen und liefert das erste Beispiel für die ammonolytische Sol-Gel-Synthese eines porösen Siliciumdiimidgels. Die Chemie von **1** ist zur Synthese anderer molekularer Vorstufen für nichttoxische Gele geeignet, und in künftigen Arbeiten werden wir über die Herstellung von Si-Al-, Si-B- und Si-Ti-Verbindungen sowie aus diesen erhaltenen Imidgelen berichten.

## Experimentelles

**1:** Wasserfreies Dimethylamin (45.3 g, 1.86 mol) wurde mit Siliciumtrichlorid (45 g, 0.27 mol) in Diethylether (1.5 L) bei  $-40^\circ\text{C}$  in 15 h umgesetzt. Das resultierende Dimethylammoniumchlorid wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen ( $2 \times 200 \text{ mL}$ ). Die vereinigten Etherlösungen von  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SiCl}$  wurden auf  $-50^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit wasserfreiem, flüssigem Ammoniak (70 g, 4.0 mol) in zwei Portionen versetzt. Nach 15 h wurde das ausgefallene Ammoniumchlorid bei Raumtemperatur abfiltriert und das Filtrat unter verminderter Druck eingeengt, wobei **1** als farblose Flüssigkeit (99.2 % Reinheit nach GC/MS) erhalten wurde. Ausbeute 35.1 g (0.20 mol; 74 % basierend auf  $\text{SiCl}_3$ ); Sdp.  $186^\circ\text{C}$  (760 Torr); Elementaranalyse (%): ber.: C 40.9, H 11.4, N 31.8, Si 15.9; gef.: C 40.8, H 10.9, N 31.8, Si 15.8;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.3$  (s, 18 H,  $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ), 0.3 (br. s, 2 H,  $\text{SiNH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 37.89$  (s,  $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (79.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -21.73$  (s,  $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ );  $^{15}\text{N-NMR}$  (60.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , externes  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = -376.1$  ( $\text{NH}_2$ ),  $-375.4$  ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); IR (Film):  $\nu = 3475$  (w), 3406 (w;  $2 \times \nu(\text{NH}_2)$ ), 2972 (s), 2835 (s), 2788 (s;  $3 \times \nu(\text{CH}_3)$ ),  $1552 \text{ cm}^{-1}$  (m;  $\delta(\text{NH}_2)$ ); MS (EI):  $m/z$  (%): 176 (100) [ $\text{M}^+$ ], 132 (90) [ $\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ].

**2:** Zu **1** (2.5 g, 14.2 mmol) wurde unter Argon Trifluormethansulfonsäure (12  $\mu\text{L}$ , 0.142 mmol, 1 Mol-%) gegeben und die Mischung auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei sich gasförmiges Dimethylamin bildete. Nach ca. 4 h wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sie sich zu einer farblosen, kristallinen Masse verfestigte. Extrahieren mit Pentan (5 mL) und Abkühlen der erhaltenen Lösung auf  $-80^\circ\text{C}$  lieferten farbloses, kristallines **2** (Ausbeute 1.1 g, 61 %). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Pentan bei  $-40^\circ\text{C}$  gezüchtet. Elementar-

analyse (%): ber.: C 36.6, H 9.90, N 32.0, Si 21.3; gef.: C 36.9, H 9.86, N 32.0, Si 21.3;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.43$  (s, 12 H,  $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ), 0.0 (br. s, 3 H,  $\text{SiNH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 36.61$  (s,  $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (79.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -31.5$  (s,  $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ); IR (KBr):  $\nu = 3392$  (m;  $\nu(\text{NH})$ ), 2971 (s), 2865 (s, sh), 2855 (s, sh), 2834 (s), 2786 (s;  $5 \times \nu(\text{CH}_3)$ ), 1171 (s), 987  $\text{cm}^{-1}$  (s); MS (EI):  $m/z$  (%): 393 (20) [ $\text{M}^+$ ], 349 (20) [ $\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 303 (100) [ $\text{M}^+ - 2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ].

Kristallstrukturanalyse von **2**: Kristallabmessungen  $0.63 \times 0.24 \times 0.11 \text{ mm}^3$ ;  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ; kristallographische Daten bei  $100 \text{ K}$ : triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$  (Nr. 2);  $a = 832.83(17)$ ,  $b = 1069.0(2)$ ,  $c = 1408.3(3) \text{ pm}$ ;  $\alpha = 69.62(3)$ ,  $\beta = 74.95(3)$ ,  $\gamma = 69.41(3)^\circ$ ;  $V = 1.0867(4) \text{ nm}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.203 \text{ Mg m}^{-3}$ ;  $F(000) = 432$ ;  $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 0.234 \text{ mm}^{-1}$ . Die Daten wurden auf einem Bruker-AXS-SMART-CCD-System mit  $\omega$ -Scans gesammelt. Es wurden 13602 Reflexe aufgenommen ( $4.24^\circ < 2\theta < 55.04^\circ$ ), wovon 4891 unabhängig waren ( $R_{\text{int.}} = 0.0622$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97<sup>[22]</sup>) und mit Kleinste-Fehlerquadrate-Methoden gegen  $F^2$  unter Verwendung von 241 Parametern verfeinert ( $R(F) \geq 4\sigma(F) = 0.0470$ ,  $wR2 = 0.1328$ ). Max./min. Restelektronendichte  $0.728/-0.571 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die Lagen von Wasserstoffatomen wurden durch Differenz-Fourier-Analyse bestimmt. Die Lagen aller Methyl-Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen festgesetzt, und die Lagen von Imido-Wasserstoffatomen wurden frei verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-112321“ 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).

Siliciumimidgelherstellung durch Ammonolyse von **1** und **2**: Zu einer Lösung von **1** (2.5 g, 14.2 mmol) in wasserfreiem THF (100 mL) wurde Trifluormethansulfonsäure gegeben (12  $\mu\text{L}$ , 0.14 mmol, 1 Mol-%). Beim Erwärmen der Lösung auf  $50^\circ\text{C}$  entwich gasförmiges Dimethylamin. Nach 18 h war die Reaktion von **1** zu **2** IR- und Massenspektren zufolge vollständig abgelaufen (ca. 80 % **2** sowie ca. 20 % nichtidentifizierte Nebenprodukte). Bei Zugabe einer Lösung von Ammoniak (42 mmol) in wasserfreiem THF (40 mL) entstand nach 18 h bei  $50^\circ\text{C}$  eine leicht opaleszierende Lösung. Die Zugabe von weiterem Ammoniak (14 mmol) führte schnell zur Gelierung, so daß nach einigen Minuten ein lichtdurchlässiges, gallertartiges Gel entstand, das dasselbe Volumen wie die Reaktionslösung einnahm. Nach Verdampfen des Solvens sowie des Dimethylamins im Argonstrom und Trocknen unter verminderter Druck bei  $50^\circ\text{C}$  in 10 h erhielt man einen lichtdurchlässigen, weißen Feststoff. IR (KBr):  $\nu = 3475$  (w, sh;  $\nu(\text{NH}_2)$ ), 3362 (m;  $\nu(\text{NH})$ ), 2973 (m), 2863 (m, sh), 2857 (m, sh), 2835 (m), 2787 (m;  $5 \times \nu(\text{CH}_3)$ ), 1551 (w;  $\delta(\text{NH}_2)$ ), 1181 (s), 985  $\text{cm}^{-1}$  (s).

Eingegangen am 17. Dezember 1998 [Z 12793]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2036–2038

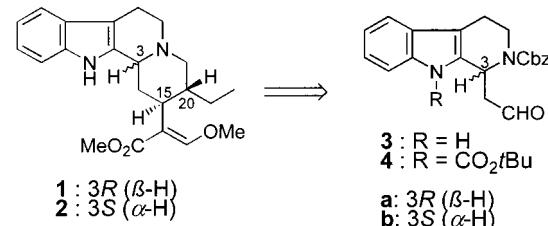
**Stichwörter:** Ammonolyse • Keramiken • Nitride • Sol-Gel-Verfahren

- [1] *Better Ceramics Through Chemistry, Vol. I and II* (Hrsg.: C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich), Materials Research Society, Pittsburgh, **1984**.
- [2] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [3] R. Riedel, E. Kroke, A. Greiner, A. O. Gabriel, L. Ruwisch, J. Nicolic, P. Kroll, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2964.
- [4] C. K. Narula, R. T. Paine, R. Schaeffer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1986**, *73*, 383.
- [5] M. Siebold, C. Rüssel, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1988**, *121*, 477.
- [6] A. O. Gabriel, R. Riedel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *34*, 384.
- [7] A. O. Gabriel, R. Riedel, S. Storck, W. F. Maier, *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, *11*, 833.
- [8] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806.
- [9] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1037.

- [10] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 679.  
 [11] R. E. King; B. Kammer, P. Hopper, C. L. Schilling (Union Carbide Corp.), US-A 4,675,424, **1987**.  
 [12] M. Jansen, J. Löffelholtz, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 746.  
 [13] O. Wagner, M. Jansen, H.-P. Baldus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 366.  
 [14] J. Hapke, G. Ziegler, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 380.  
 [15] M. Jansen, H.-P. Baldus, O. Wagner (Bayer AG), EP-A 502399 A2, **1992**.  
 [16] N. Percheneck, H.-P. Baldus, J. Löffelholtz, M. Jansen (Bayer AG), EP-A 623643, **1994**.  
 [17] R. G. Gordon, D. M. Hoffman, U. Riax, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 480.  
 [18] Ein Gutachter wies uns darauf hin, daß Tris(trimethylsilylamido)silylamin bereits synthetisiert worden ist: K. A. Andrianov, M. M. Il'in, V. N. Talanov, I. I. Zhuraskovskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1976**, 25, 2432.  
 [19] J. Desmaison, D. Giraud, M. Billy, *Rev. Chim. Miner.* **1972**, 9, 417.  
 [20] U. Wannagat, P. Schmidt, M. Schulze, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 446.  
 [21] U. Wannagat, M. Schulze, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, 5, 789.  
 [22] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm paket zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.

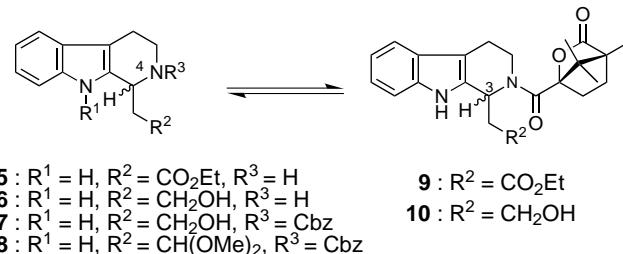
Hirsutin **1** und verwandte Verbindungen sind zur Zeit von großem Interesse, da gezeigt werden konnte, daß **1** einen starken inhibitorischen Effekt gegenüber dem Influenza-A-Virus (Subtyp H3N2) mit einem  $EC_{50}$ -Wert von 0.40–0.57  $\mu\text{g mL}^{-1}$  aufweist.<sup>[9]</sup> Damit ist es ca. 11- bis 20mal stärker wirksam als das klinisch eingesetzte Ribavirin.<sup>[10]</sup>

Für die Synthese von **1** und **2** in einer Dominoreaktion wurden die enantiomerenreinen Tetrahydro- $\beta$ -carbolincarbaldehyde **3** und **4a** sowie **3b** und **4b** benötigt (Schema 1). Versuche zur diastereoselektiven Alkylierung eines chiralen



Schema 1. Retrosynthese von Hirsutin **1** und Dihydrocorynanthein **2**. Cbz = Benzylloxycarbonyl.

Formamidin-Derivates des Tetrahydro- $\beta$ -carbolins an C-1 mit einem Silylether des Bromethanols in Anlehnung an Arbeiten von Meyers et al.<sup>[11]</sup> gaben **4** nur mit 50% ee.<sup>[12]</sup> Es wurde daher die Enantiomerentrennung des leicht durch Kondensation von Tryptaminhydrochlorid und Oxobernsteinsäure-diethylester zugänglichen *rac*-**5** untersucht.<sup>[13]</sup> Durch Kristallisation der durch Umsetzung mit chiralen Säuren (z.B. Dibenzoylweinsäure) erhaltenen diastereomeren Salze konnte **5** jedoch nur mit maximal 60% ee gewonnen werden. Auch Versuche zur Kristallisation und chromatographischen Trennung der diastereomeren Amide von *rac*-**5** und (–)-Menthylchlorformiat sowie (+)-Campher-10-sulfonylchlorid waren nicht erfolgreich. Dagegen konnten die diastereomeren Amide **9** von *rac*-**5** und (–)-Camphansäure, wenn auch schwierig, chromatographisch getrennt werden ( $\Delta R_f = 0.05$ ) (Schema 2).<sup>[14]</sup> Völlig unproblematisch war schließlich die



Schema 2. Synthese von enantiomerenreinem (3R)-**6** und (3S)-**6**. a: 3R ( $\beta$ -H), b: 3S ( $\alpha$ -H).

Trennung der aus **9** durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  erhaltenen diastereomeren Alkohole **10a** und **10b** ( $\Delta R_f \approx 0.2$ ).<sup>[15]</sup> Das Verfahren lässt sich auch im großen Maßstab durchführen und ermöglicht einen sehr einfachen Zugang zu den reinen Enantiomeren von **3** und **4**.

Die Solvolyse von **10a** und **10b** mit Methanol führte nach Schützen von N-4 mit Benzylloxycarbonylchlorid und Dess-

## Hocheffiziente enantioselektive Totalsynthese des Anti-Influenza-A-Virus-aktiven Indolalkaloids Hirsutin und verwandter Verbindungen durch Dominoreaktionen\*\*

Lutz F. Tietze\* und Yifa Zhou

*In memoriam Ulrich Schöllkopf*

Dominoreaktionen erlauben aufgrund ihrer hohen Bindungsbildungseffizienz den Aufbau komplexer Moleküle aus einfachen Substraten in wenigen Schritten.<sup>[1]</sup> Wir haben hierzu unter anderem die Domino-Knoevenagel-Hetero-Diels-Alder-Reaktion entwickelt, bei der durch Kondensation einer 1,3-Dicarbonylverbindung mit einem Aldehyd ein hochreaktives 1-Oxa-1,3-butadien gebildet wird, das in einer nachfolgenden Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit einem Enol-ether oder einem Alken zu einem funktionalisierten Dihydropyran führt.<sup>[2]</sup> Es handelt sich hierbei um eine Drei- oder Vierkomponentenreaktion,<sup>[3]</sup> die auch am polymeren Träger abläuft und somit für die kombinatorische Synthese geeignet ist.<sup>[4]</sup> Kürzlich haben wir die Herstellung des Vallesiachotamin-Alkaloids Dihydroantirhin durch eine Domino-Knoevenagel-Hetero-Diels-Alder-Reaktion veröffentlicht.<sup>[5]</sup> Hier beschreiben wir unter Verwendung dieser Methode die hocheffiziente enantioselektive Synthese der Corynanthe-Indolalkaloide<sup>[6]</sup> Hirsutin<sup>[7]</sup> **1** und Dihydrocorynanthein **2**.<sup>[8]</sup>

[\*] Prof. Dr. L. F. Tietze, Dr. Y. Zhou

Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen  
Fax: (+49) 551-39-9476  
E-mail: ltietze@gwdg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 416) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Y.Z. dankt dem DAAD für ein Promotionsstipendium.