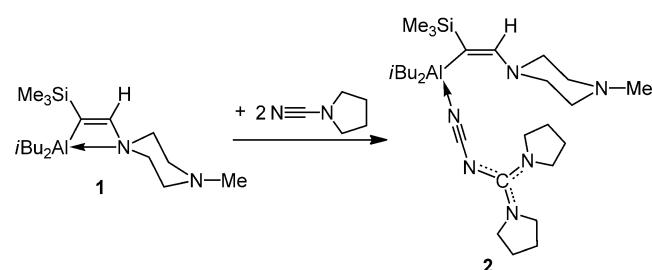


Ein Al-N-basiertes Lewis-Paar als effektiver Katalysator für die Oligomerisierung von Cyanamiden – Bildung von acyclischen C-N-Oligomeren anstelle von thermodynamisch begünstigten cyclischen Trimeren**

Thorsten Holtrichter-Rößmann, Jennifer Isermann, Christian Rösener, Benedikt Cramer, Constantin-Gabriel Daniliuc, Jutta Kösters, Matthias Letzel, Ernst-Ulrich Würthwein* und Werner Uhl*

Polyethin mit einer Kette aus konjugierten C=C-Bindungen bildet die Basis für eine wichtige Substanzklasse, die nach der Dotierung mit Halogenen elektrisch leitende Materialien ergibt.^[1] Die Lufitempfindlichkeit verhindert zwar eine breite Anwendung, die besonderen Eigenschaften initierten aber breite Forschungsaktivitäten zur Synthese beständiger Derivate. Die relativ wenig erforschten Polynitrile mit einer Kette von konjugierten C≡N-Doppelbindungen bilden eine vielversprechende Alternative.^[2] Mit Ausnahme von einigen schlecht charakterisierten Polymeren^[3] kennt man aber nur wenige Oligomere mit kurzen Ketten, die durch Lewis-Säure-katalysierte Ringöffnungsreaktionen oder lineare organische Synthese unter Bildung von monodispersen N-acylierten dimeren bis pentameren Formeleinheiten entstehen.^[4] Die einzigartige katalytische Oligomerisierung von Cyanamiden (Aminocarbonitrilen) in Gegenwart eines Al/N-basierten Lewis-Paares (**1**) eröffnet jetzt einen einfachen Zugang zu acyclischen aminosubstituierten Oligonitrilen.

1 wurde durch Hydroaluminierung eines Inamins erhalten^[5] und hat Al- und N-Atome (Schema 1) in vicinaler Anordnung. Al-N-Wechselwirkungen ergeben einen AlC₂N-Heterocyclus mit einer relativ langen Al-N-Bindung (207 pm) und einem Al-C≡C-Winkel von 90.3°. Ringspannung begünstigt die Öffnung der Al-N-Bindung und führt zu einer Reaktivität ähnlich derjenigen von frustrierten Lewis-Paaren



Schema 1. Synthese der Verbindung **2**.

(FLPs).^[6] Terminale Alkine reagierten unter C-H-Bindungsspaltung, Carbodiimide unter Insertion.^[5] B/P- oder Al/P-basierte FLPs wurden in homogenen Katalysen wie Hydrierungen,^[7] Dehydrierungen,^[8] Hydrosilylierungen,^[9] Ringöffnungspolymerisationen^[9,10] sowie im Phasentransfer^[11] eingesetzt.

Wir setzten **1** mit zwei Äquivalenten Pyrrolidincarbonitril um, wobei Verbindung **2** ausfiel und in 58% Ausbeute isoliert wurde (Schema 1). **2** ist ein Addukt von **1** mit einem einzigartigen Dimer des Cyanamids (Abbildung 1),^[12] das durch Insertion einer Nitrilrests in eine NC-N-Bindung eines zwei-

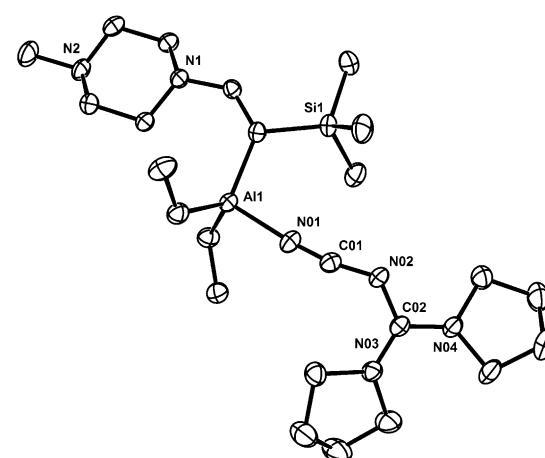


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** (40 % Wahrscheinlichkeit); H-Atome nicht einzeichnet. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al1-N01 195.0(1), N01-C01 115.9(2), C01-N02 128.4(2), N02-C02 133.9(2), C02-N03 134.4(2), C02-N04 133.2(2); C01-N02-C02 128.6(2).

[*] Dipl.-Chem. J. Isermann, Dr. C. Rösener, J. Kösters, Prof. Dr. W. Uhl
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: uhlw@uni-muenster.de

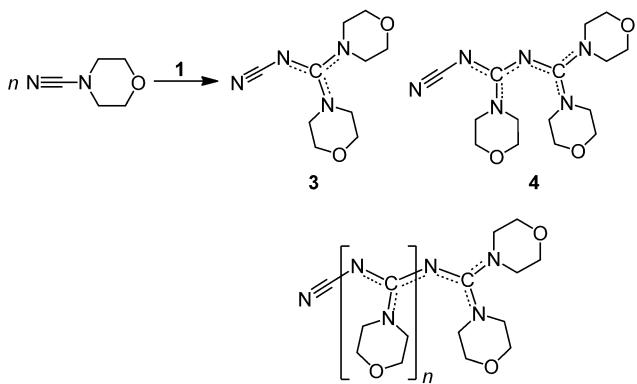
Dr. C.-G. Daniliuc, M. Letzel, E.-U. Würthwein
Organisch-chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: wurthwe@uni-muenster.de

Dr. B. Cramer
Institut für Lebensmittelchemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 45, 48149 Münster (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Dr. Thomas Güthner, AlzChem AG, 83303 Trostberg, für hilfreiche Diskussionen und für Chemikalienspenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201301970> zu finden.

ten Moleküls entsteht. Das Atom N01 [$\text{C}\equiv\text{N}$ 115.9(2) pm] koordiniert an das Al-Atom mit kleinem Al-N-Abstand (195.0(1) pm).^[13] Die C-N-Bindungslängen [128.4(2) (C01-N02) und 133.6(av) pm (C02-N03, C02-N04)] und die planare Umgebung der N-Atome N03 und N04 bestätigen π -Delokalisation. Die Resonanz von C02 im ^{13}C -NMR-Spektrum lag bei $\delta = 156.6$ ppm. Die *cis*-Anordnung von Al- und N-Atomen an der C=C-Bindung ist unverändert ($^3J_{\text{Si}-\text{H}} = 11.4$ Hz).^[14] Ein Addukt von **1** mit dem monomeren Cyanamid wurde selbst bei einer Umsetzung im molaren 1:1-Verhältnis nicht erhalten.



Schema 2. Bildung von Oligocyanamiden.

Die Freisetzung des Dimers, die Bildung höherer Oligomerer und die katalytische Durchführung der Reaktionen standen im Mittelpunkt weiterer Untersuchungen. **1** reagierte mit drei Äquivalenten 4-Morpholincarbonitril in Toluol oder *n*-Hexan (Schema 2) zu einem farblosen Feststoff mit **1** in der überstehenden Lösung. Der Feststoff, gelöst in CD_2Cl_2 , zeigte ein kompliziertes ^1H -NMR-Spektrum, in dem Signale von SiMe_3 -Gruppen fehlten. Umkristallisation aus CHCl_3 ergab Kristalle des dimeren Nitrils **3** (82%). Die gleiche Reaktion trat in homogener Phase in CH_2Cl_2 ein. Die Strukturpara-

meter von **3** (Abbildung 2) ähneln denjenigen von **2** [$\text{C}\equiv\text{N}$ 115.4(3), C3-N2 131.6(3) pm].^[12] Die C-N-Abstände zu den planar umgebenen Morphilinstickstoffatomen [133.4(3)–135.8(3) pm] bestätigen die delokalisierte π -Bindung. Die $\text{N}4\equiv\text{C3-N2}$ -Gruppe ist nahezu linear ($172.6(2)^\circ$; $169.7(2)^\circ$ in **2**), die C3-N2-C1 -Gruppe ist gewinkelt [$122.4(2)^\circ$; $128.6(2)^\circ$ in **2**]. ^{13}C -Resonanzen bei $\delta = 165.1$ und 116.2 ppm gehören zu den Imin- und Nitrilkohlenstoffatomen.^[15] Die Oligomerisierung von dialkylierten Cyanamiden wurde zuvor nicht beobachtet. Die Selbstkondensation der Stammverbindung $\text{N}\equiv\text{C-NH}_2$ oder ihres Tautomers ergibt Dicyandiamid oder das trimere Melamin.^[16] Das Lewis-Paar **1** besitzt somit die bemerkenswerte Eigenschaft, die Oligomerisierung von alkylierten Spezies zu katalysieren.

Selbst ein hundertfacher Überschuss an Cyanamid ergab nach 6 Tagen bei Raumtemperatur einen nahezu vollständigen Umsatz und einen gelblichen Feststoff der Oligomere in 93% Ausbeute. MALDI-Spektren zeigten eine komplettete Serie von Oligomeren mit bis zu 24 monomeren Einheiten (2690.4 au). Sehr schwache Peaks deuteten auf höhere Oligomere hin. MS-MS-Spektren einzelner Massen (1122, 1234, 1346 und 1570 au, entsprechend 10, 11, 12 bzw. 14 Monomeren) zeigten ein ähnliches Abbaumuster mit Fragmenten aus vier bis sechs und acht Cyanamideinheiten. Eine Masse trat auf (586 au; $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_{11}\text{O}_5$), die von einem Kation mit zwei Triazingruppen verbunden durch eine C-N-Bindung und fünf Morphilinringgruppen an den fünf verbleibenden Ringkohlenstoffatomen herrühren könnte [1-(4,6-Dimorpholino-1,3,5-triazin-2-yl)-2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazinium]. Umkehrphasen-HPLC (Hexyl-Phenyl-Säulen) mit Lösungen der Rohprodukte in wässrigem Ammoniak (1%) und Acetonitril führten zu einer Trennung der Oligomere (Nachweis durch UV und MS). Eine Probe, die mit einem 20-fachen Überschuss an Cyanamid erhalten wurde (Toluol, 50°C, 3 d), ergab 55, 13, 5 und 2 % von Dimer bis Pentamer. Eine Fraktion mit höheren Oligomeren (4%) ließ sich nicht trennen.

Die Behandlung des Rohprodukts mit THF, Filtration und Zugabe von kleinen Mengen *n*-Pantan ergab reproduzierbar farblose Kristalle eines acyclischen Trimers von Morphilincarbonitril (**4**, Abbildung 2),^[2] das über eine ungesättigte Kette von alternierend vier N- und drei C-Atomen verfügt. Die C-N-Bindungen [132.0(1) bis 136.4(1) pm; Ausnahme $\text{C}\equiv\text{N}$ 115.9(1) pm] bestätigen ein helikales π -System.^[4a] Die $\text{N}\equiv\text{C-N}$ -Gruppe ist nahezu linear [$174.5(1)^\circ$], die übrigen Winkel der Kette variieren zwischen $117.50(9)$ und $126.12(9)^\circ$. Die Bildung des acyclischen Trimers **4** ist einzigartig, da Nitrile bevorzugt cyclische Triazine ergeben,^[3,17] und ist eindeutig dem kooperativen Einfluss des Lewis-Paares **1** zuzuschreiben. AlR_3 -Derivate ($\text{R} = t\text{Bu}, i\text{Bu}$) ergeben lediglich Addukte wie $t\text{Bu}_3\text{Al} \leftarrow \text{N}\equiv\text{C-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$.

Die Bildung des Dimers und acyclischen Trimers von Pyrrolidincarbonitril ist nach quantenchemischen Rechnungen [$\text{M062x/6-311+G(d,p)}$]^[18] exotherm mit -25.1 (einschließlich Nullpunktenergie) und $-51.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Abbildung 3). Das cyclische Trimer ist demgegenüber stark begünstigt ($36.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Diese Werte unterstreichen die Effizienz unseres Katalysators bei der Bildung acyclischer Oligomerer. Einige 1:1-Komplexe aus Cyanamid und FLP **1** wurden als Intermediate berechnet. Die niedrigste Energie

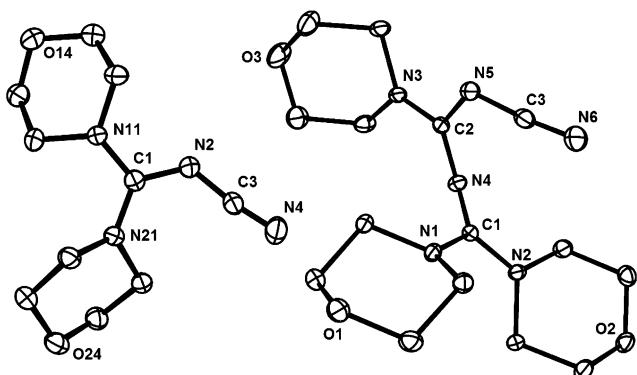


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** (links) und **4** (40% Wahrscheinlichkeit); H-Atome nicht einzeichnet. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]; **3**: C3-N4 115.4(3), C3-N2 131.6(3), C1-N2 133.4(3), C1-N11 134.6(3), C1-N21 135.8(3); **4**: C3-N6 115.9(1), C3-N5 132.0(1), C2-N5 133.8(1), C2-N4 135.9(1), C1-N4 132.3(1), N4-C2-N5 126.12(9), C2-N5-C3 117.50(9), C1-N4-C2 121.89(8), C1-N4-C2-N5 44.5(1).

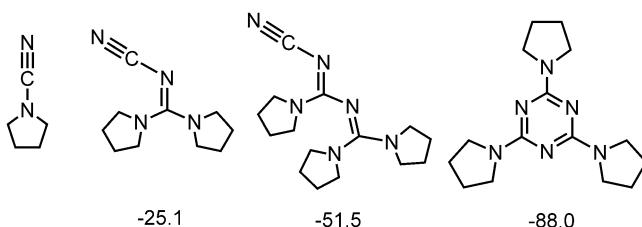


Abbildung 3. Relative Energien [kcal mol⁻¹] von monomerem, dimerem, acyclischem und cyclischem Trimer von Pyrrolidincarbonitril (M062x/6-311 + G(d,p) inkl. ZPE).

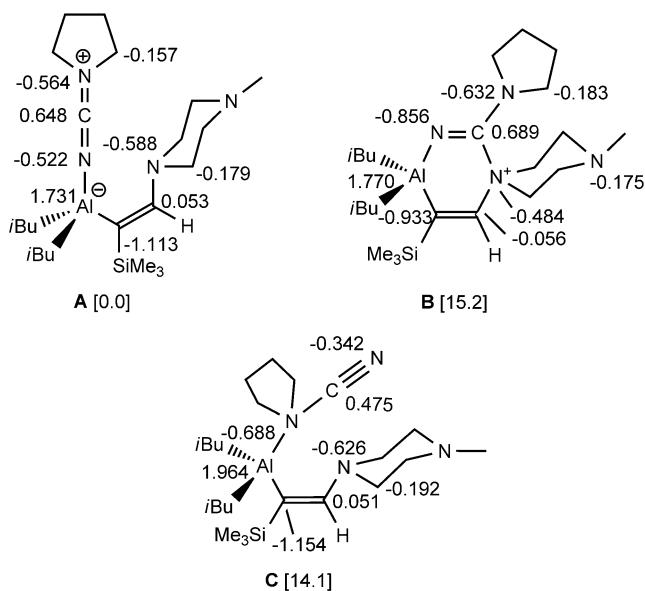
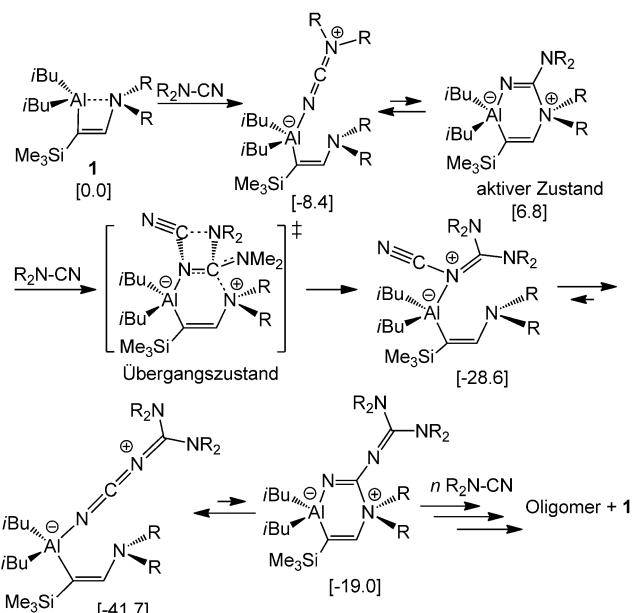


Abbildung 4. Addukte von Pyrrolidincarbonitril und **1**; NBO-Ladungen und relative Energien [kcal mol⁻¹] (M062x/6-311 + G(d,p)).

ergab sich für **A** mit einer linearen Al-N≡C=N-Gruppe (Abbildung 4), in dem das Cyanamid über sein Nitrilstickstoffatom gebunden ist ($E_{\text{rel}} = 0.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, $-8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bezogen auf die Komponenten). Die Ladungsverteilung (NBO-Analyse) in der Cyanamideinheit ist nahezu die gleiche wie in den inaktiven AlR_3 -Komplexen (Hintergrundinformationen). Ring-Ketten-Tautomerie ergibt die cyclische Spezies **B**, die um $15.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher ist. **B** hat eine stark polarisierte alternierende NBO-Ladungsverteilung entlang der Cyanamidkette, mit einer hohen negativen Partialladung am Nitrilstickstoffatom (gebunden an Al) und einer positiven Partialladung am Nitrilkohlenstoffatom. Die höhere Polarität könnte die katalytische Aktivität maßgeblich beeinflussen. In **C** ist das Al-Atom über das Pyrrolidin-N-Atom gebunden. Bezogen auf **A** ist es energetisch weniger günstig ($E_{\text{rel}} = 14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) und besitzt die übliche Ladungsverteilung in der CN-Einheit. Alternativen wie ein dissoziertes Cyanamid mit der Koordination von Cyano/Isocyano- und NR_2 -Gruppen an Al oder N rekombinieren bei der Geometrieeoptimierung zu **A**, **B** und **C**. **B** und **C** sind energiereicher als ihre Komponenten ($+6.8$ und $+5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$), was die leichte Freisetzung von Cyanamid bzw. seiner Oligomere erklärt.



Schema 3. Mechanismus für die Bildung von oligomeren Cyanamiden mit Energien bezogen auf die Summe von **1** und zwei Molekülen von Pyrrolidincarbonitril. Energiewerte in kcal mol^{-1} .

Ein vorläufiger Mechanismus (Schema 3) enthält als Schlüsselschritt eine formale $[2+2]$ -Cycloaddition des eintrenden Cyanamids mit dem aktivierten Intermediat **B** unter Bildung der Ketten- (**A**) oder Ring-Form (**B**) des FLP-Dimer-Komplexes. Die Addition eines dritten Cyanamids könnte ein Trimer ergeben. Da die Dissoziationsenergie nicht hoch ist, kann sich in einem alternativen Schritt das Dimer unter Freisetzung von **1** abspalten. Spezies mit höherer Molarmasse könnten sich durch lebende Polymerisation bilden, wobei Oligomere an **1** binden und so weitere Insertionen ermöglichen würden.

In einer bisher unbekannten Reaktionsweise katalysiert das Lewis-Paar **1** selektiv die Oligomerisierung von Cyanamiden unter Bildung von Ketten aus alternierend N- und C-Atomen. Die Erzeugung des thermodynamisch stark begünstigten cyclischen Trimers wird effektiv unterdrückt.^[17] Die Trennung der Mischungen und die Isolierung spezifischer Oligomerer wird das Studium von physikalischen Eigenschaften, insbesondere ihres Redoxverhaltens, erlauben. Die Modifizierung des Lewis-Paares, der Nitrilsubstituenten und der Reaktionsbedingungen könnte höhere Oligomere und sogar Polymere mit hochinteressanten Eigenschaften bezüglich Leitfähigkeit oder Ladungstransfer nach Dotierung zugänglich machen.

Eingegangen am 8. März 2013,
veränderte Fassung am 23. April 2013
Online veröffentlicht am 6. Juni 2013

Stichwörter: DFT-Rechnungen · Homogene Katalyse · Lewis-Paare · Oligocyanamide · Oligomerisation

- [1] a) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578; b) H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574; c) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581; d) A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591.
- [2] a) M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1979**, *366*, 23; b) J. Wang, J. Yang, J. Xie, N. Xu, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 963.
- [3] a) V. A. Kabanov, V. P. Zubov, V. P. Kovaleva, V. A. Kargin, *J. Polym. Sci. Part C* **1964**, 1009; b) Y. M. Paushkin, A. F. Lunin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1966**, *167*, 1346; c) C. Grundmann in *Houben-Weyl, E-5/II 1544*, Thieme, Stuttgart/New York, **1985**; d) D. Wöhrle, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 1969; e) D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 1751; f) D. Wöhrle in *Adv. Polymer Sci.*, Bd. 10, Springer, Berlin/Heidelberg, **1972**, S. 35; g) G. Hellring, D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 87; h) J. H. Chen, M. M. Labes, *Macromolecules* **1985**, *18*, 827, zit. Lit.
- [4] a) M. Buhmann, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2337; b) N. C. Aust, R. Fröhlich, J. Hecht, E.-U. Würthwein, *Liebigs Ann./Recl.* **1997**, 1593; c) A. Beckmann, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5481; d) N. C. Aust, A. Beckmann, R. Deters, R. Krämer, L. Terfloth, S. Warzeska, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1189; e) C. Möllers, J. Prigge, B. Wibbeling, R. Fröhlich, A. Brockmeyer, H. J. Schäfer, E. Schmälzlin, C. Bräuchle, K. Meerholz, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1198; f) H. Behrens, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3891; g) N. Heße, R. Fröhlich, B. Wibbeling, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3923; h) E. A. Marihart, J.-B. Greving, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5071.
- [5] T. Holtrichter-Rößmann, C. Rösener, J. Hellmann, W. Uhl, E.-U. Würthwein, R. Fröhlich, B. Wibbeling, *Organometallics* **2012**, *31*, 3272.
- [6] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46; b) „Novel AI-based FLP systems“: W. Uhl, E.-U. Würthwein in *Frustrated Lewis Pairs* (Hrsg.: G. Erker, D. W. Stephan), *Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin/Heidelberg, **2012**.
- [7] a) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5740; b) L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10164.
- [8] C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4350; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4256.
- [9] a) W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252; b) A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660; c) D. Chen, V. Leich, F. Pan, J. Klankermayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5184.
- [10] Y. Zhang, G. M. Miyake, E. Y. X. Chen, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10158.
- [11] C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5911.
- [12] CCDC 928075 (**2**), CCDC 928076 (**3**) und CCDC 928077 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [13] a) J. L. Atwood, S. K. Seale, D. H. Roberts, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 105; b) M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 739; c) W. Uhl, M. Matar, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1214.
- [14] a) W. Uhl, H. R. Bock, M. Claesener, M. Layh, I. Tiesmeyer, E.-U. Würthwein, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11557; b) W. Uhl, M. Claesener, A. Hepp, B. Jasper, A. Vinogradov, L. van Wüllen, T. K.-J. Köster, *Dalton Trans.* **2009**, 10550.
- [15] M. Hesse, H. B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2012**.
- [16] K. Yang, Y. H. Park, S. G. Cho, H. W. Lee, C. K. Kim, H.-J. Koo, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2483.
- [17] P. Dornan, C. N. Rowley, J. Priem, S. T. Barry, T. J. Burchell, T. K. Woo, D. S. Richeson, *Chem. Commun.* **2008**, 3645.
- [18] a) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *502*, 1; b) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215; c) DFT-Rechnungen wurden mit Gaussian 09 (Revision A.02) durchgeführt, siehe Hintergrundinformationen.