

im ^1H -NMR-Spektrum von **14b** erscheinen bei $\delta = 2.65$ und 3.38 und damit fast bei gleichem Feld wie im Spektrum von **1a** ($2.47, 3.40$). Das Elektronenspektrum von **14b** weist wie das von **1a** ein intensives Absorptionsmaximum bei 306 nm auf; in den Spektren von **11** finden sich keine Maxima in diesem Bereich. – Mit Methylhydrazin im Überschuß reagiert **14b** zum ebenfalls dunkelroten Pyrazolderivat **14c**.

Wie andere Dihydrodibenzotetraaza[14]annulene^[11, 23] können die Pyridinioderivate **11** durch Erwärmen mit Metall(II)-acetaten in Dimethylformamid in ihre Ni-, Cu-, Co- und Fe-Komplexe **12** übergeführt werden, die auch aus **1** und *o*-Phenylendiamin in Gegenwart der Metallacetate (vgl.^[24]) entstehen; **12i** läßt sich überhaupt nur so herstellen. Die Elektronenspektren von **12** zeigen bathochrome Verschiebungen der längstwelligsten Absorptionsmaxima und der Soret-Bande^[23, 25] bei $350\text{--}400\text{ nm}$ gegenüber denen von **11**.

Die Komplexe **12k** haben praktisch dieselben (cyclovoltammetrisch ermittelten) Redoxpotentiale (siehe Tabelle 1) wie die metallfreie Verbindung **11k**, und beide unterscheiden sich in dieser Hinsicht nicht wesentlich vom Methylviologen^[20]. Die Messung der elektrischen Pulverleitfähigkeit^[26] (4-Elektrodenmessung, 1800 kp) weist die untersuchten Komplexe **12** als Isolatoren aus (**12g**-Cu: $\sigma = 1.6 \times 10^{-12}\text{ S cm}^{-1}$; **12k**-Cu: $\sigma = 2.9 \times 10^{-10}\text{ S cm}^{-1}$; **12k**-Ni: $\sigma = 6 \times 10^{-10}\text{ S cm}^{-1}$); die Leitfähigkeit der metallfreien Verbindung **11k** ist sogar größer ($\sigma = 1.9 \times 10^{-7}\text{ S cm}^{-1}$). Auch das (undotierte) Polymer **13** ist nur schwach leitend ($\sigma = 2.4 \times 10^{-7}\text{ S cm}^{-1}$). – Tabelle 2 enthält einige Daten der neuen Verbindungen.

Eingegangen am 7. Februar 1989

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 3162]

- [1] a) J. P. Collman, J. I. Brauman, T. J. Collins, B. L. Iverson, G. Lang, R. B. Pettman, J. L. Sessler, M. A. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3038; b) R. D. Jones, D. A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.* **79** (1979) 139; c) T. G. Traylor, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 102; d) B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *ibid.* **16** (1983) 15; e) C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillon, P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5245; f) B. Blanzat, C. Barthou, N. Tercier, J.-J. André, J. Simon, *ibid.* **109** (1987) 6193; g) J. E. Baldwin, P. Perlmutter, *Top. Curr. Chem.* **121** (1984) 181.
- [2] H. Jahnke, *Chimia* **34** (1980) 58.
- [3] K. Fischer, M. Hanack, *Angew. Chem.* **95** (1983) 741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 724; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1017.
- [4] a) M. Hanack, A. Datz, R. Fray, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze in T. Skotheim (Hrsg.): *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York 1986; b) U. Keppeler, M. Hanack, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3363.
- [5] a) D. Wöhrle, G. Meyer, *Kontakte (Darmstadt)* **1985** (3) 38; b) D. Wöhrle, *ibid.* **1988** (1) 24; c) O. Schneider, M. Hanack, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2088; d) J. Koch, M. Hanack, *ibid.* **116** (1983) 2109.
- [6] a) A. D. Joran, B. A. Leland, G. G. Geller, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6090; b) J. A. Schmidt, A. R. McIntosh, A. C. Weedon, J. R. Bolton, J. S. Connolly, J. K. Hurley, M. R. Wasielewski, *ibid.* **110** (1988) 1733; c) P. Leighton, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2385.
- [7] E. S. Schmidt, T. S. Calderwood, T. C. Bruice, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3718.
- [8] R. J. McMahon, R. Ken Forcé, H. H. Patterson, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2670.
- [9] F. Effenberger, H. Schlosser, P. Bäuerle, S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* **100** (1988) 274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 281.
- [10] J. J. Hopfield, J. N. Onuchic, D. N. Beratan, *Science (Washington, D.C.)* **241** (1988) 817.
- [11] a) H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfützner, *Liebigs Ann. Chem.* **717** (1968) 137; b) C. Reichardt, W. Scheibelein, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 1012.
- [12] a) H. Kast, DOS 2427606 (2. Jan. 1976), BASF AG; *Chem. Abstr.* **84** (1976) 137226g; b) R. Müller, D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* **179** (1978) 2161; c) A. R. Cutler, C. S. Alleyne, D. Dolphin, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2276, 2281; d) E. Lorch, E. Breitmaier, *Chem.-Ztg.* **99** (1975) 87.
- [13] a) W. A. Little, *Phys. Rev. A134* (1964) 1416; b) H. J. Keller (Hrsg.): *Chemistry and Physics of One-dimensional Metals*, Plenum Press, New York 1977; c) W. A. Little in [13b], S. 257; d) D. Davies, H. Gutfreund, W. A. Little, *Phys. Rev. B13* (1976) 4766; e) H. Gutfreund, W. A. Little in [13b], S. 279; f) vgl. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **24** (1976) 591.

- [14] A. Harriman, G. Porter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **75** (1979) 1532; b) A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, *ibid.* **2** **77** (1981) 1175; c) J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* **44** (1982) 83.
- [15] D. Lloyd, K. S. Tucker, D. R. Marshall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 726.
- [16] Z. Janousek, H. G. Viehe in H. Böhme, H. G. Viehe (Hrsg.): *Iminium Salts in Organic Chemistry, Part 1 (Advances in Organic Chemistry: Methods and Results, E. C. Taylor (Hrsg.), Vol 9)*, Wiley-Interscience, New York 1976, S. 378.
- [17] R. Gompper, E. Kujath, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **94** (1982) 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 543; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1302.
- [18] V. Kral, V. V. Semenov, M. I. Kanishchev, Z. Arnold, S. A. Shevelev, A. A. Fainzilberg, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **53** (1988) 1519.
- [19] L. Michaelis, E. S. Hill, *J. Gen. Physiol.* **16** (1933) 859.
- [20] S. Hünig, W. Schenk, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1523.
- [21] a) J. Davila, A. Harriman, M.-C. Richoux, L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 525; b) W. Schuhmann, H.-P. Josel, H. Parlar, *Angew. Chem.* **99** (1987) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 241.
- [22] a) L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 2535; b) J.-R. Fuhrhop, U. Wanja, M. Bünzel, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 426.
- [23] K. Sakata, M. Hashimoto, N. Tagami, Y. Murakami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 2262.
- [24] a) E.-G. Jäger, *Z. Chem.* **4** (1964) 437; **8** (1968) 30; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **364** (1969) 177; b) F. A. L'Eplattenier, A. Pugin, *Helv. Chim. Acta* **58** (1975) 917.
- [25] K. Sakata, T. Naganawa, M. Hashimoto, H. I. Ogawa, Y. Kato, *Inorg. Chim. Acta* **143** (1988) 251.
- [26] Wir danken der Bayer AG (Dr. G. Heywang) für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen.

Di(4-pyridinio)-, Di(2-benzothiazolio)-, Di(2-[1,3-dithiolyl])- und Di(2-benzothiazolio)-, Di(2-[1,3-dithiolyl])- und Di(2-benzothiazolio)-, Di(2-[1,3-dithiolyl])- sowie Tetraaza[14]annulenylen-homologe Tetrathiafulvalene **

Von Florian Adams und Rudolf Gompper*

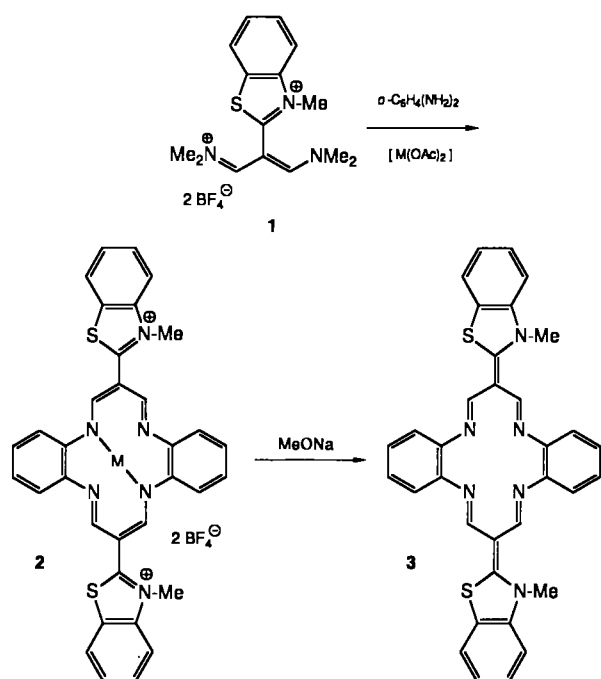
Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Tetrathiafulvalen (TTF) (vgl.^{[1, 2]) und Bis(ethyldithio)-tetrathiafulvalen (BEDT-TTF oder ET)^[2, 3] haben als Donoren für die Gewinnung synthetischer Metalle und organischer Supraleiter nach wie vor besondere Bedeutung, obwohl inzwischen viele Derivate, Vinyloge, Phenylloge und Pentalenylen-Homologe^[4] von TTF synthetisiert worden sind (vgl. z.B.^[2, 3]). Metallkomplexe cyclischer π -Elektronensysteme wie Porphyrin, Phthalocyanin und Dihydrodibenzotetraaza-[14]annulen, die kationische Substituenten von der Art der Cyaninfarbstoffe tragen, sollen nach Little et al.^[5] supraleitende Eigenschaften haben. Als Modelle für derartige Verbindungen haben wir 7,16-Di(1-pyridinio)- und -(1-[4,4'-bipyridindio])-5,14-dihydrodibenzotetraaza[14]annulene und einige Metallkomplexe davon hergestellt^[6]. In diesen Verbindungen sind die (Bi)Pyridinioreste über das N-Atom an den vierzehngliedrigen Ring gebunden; eine NH-Deprotonierung könnte deshalb nur zu Zwitterionen führen. Bei 5,14-Dihydrodibenzotetraaza[14]annulen-Derivaten, deren kationische Substituenten über ein C-Atom an den Ring geheftet sind, sollte die Deprotonierung jedoch zu 7,16-Bis(methylen)-Derivaten von Tetraaza[14]annulenen führen, die sich von den 7,16-Dihydroisomeren ($C^{7/16}H$ -Form statt $N^{5/14}H$ -Form) ableiten. Ni-Komplexe von Tetrahydroderivaten derartiger Verbindungen sind schon bekannt^[7]. Wären die Methylengruppen Teil eines 1,3-Dithiolrings, dann würde es sich bei solchen Verbindungen um Dibenzote-}

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. F. Adams
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

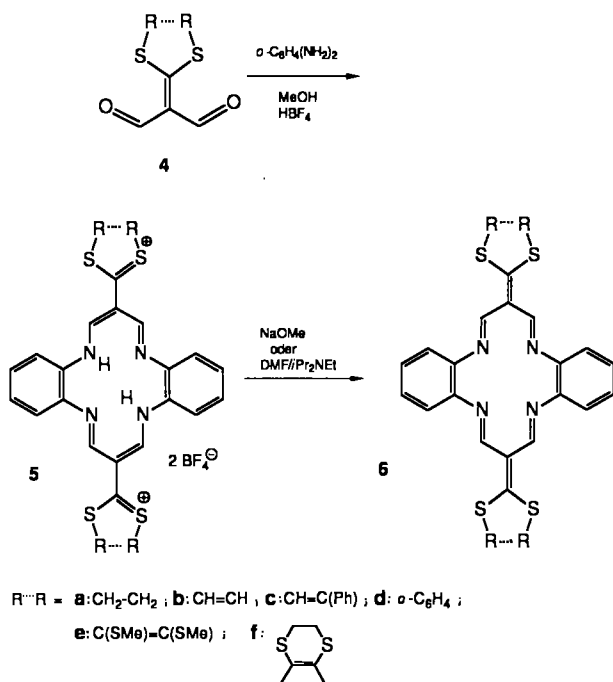
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

traaza[14]annulenylen-Homologe von TTF handeln. Sie sollten interessante Redox- und Komplexbildungseigenschaften haben.



a: M = H, H; b: M = Ni, Cu, Co

Erste derartige Verbindungen, in denen jeweils zwei Carbokation- oder Phosphoniumzentren mit dem vierzehngliedrigen Ring verknüpft sind, haben wir in vorstehender Mitteilung^[6] beschrieben (siehe dort 14). Ein System 2a (physikalische Daten der neuen Verbindungen siehe Tabelle 1), in welchem Benzothiazolringe die positiven Ladungen tragen, läßt sich aus dem Benzothiazolvinamidiniumsalz^[8] 1 durch Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin erhalten. Führt man die Reaktion in Gegenwart von Metall(II)-acetaten durch, so resultieren die Metallkomplexe 2b. Deprotonierung von 2a mit Natriummethanolat ergibt das gesuchte orange 7,16-Bis(methylen)-7,16-dihydrobenzotetraaza[14]annulen 3 in 86% Ausbeute (das FAB-Massenspek-



R: R = a: CH₂-CH₂; b: CH=CH; c: CH=C(Ph); d: *o*-C₆H₄;

e: C(SMe)=C(SMe); f:

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen.

2a:	Ausb. 86%; rotes Pulver, Fp = 242–243 °C; UV/VIS (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 367 nm (4.76), 405 (4.78)
2b-Ni:	Ausb. 57%; rotes Pulver, Fp > 360 °C
2b-Cu · H₂O:	Ausb. 35%; bläuliches Pulver
2b-Co · H₂O:	Ausb. 20%; bläuliche Kristalle
3:	Ausb. 86%; oranges Pulver, Fp = 296 °C; UV/VIS (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 373 nm, 465, 510 (sh); MS (FAB [9]): m/z 589 (100%, (M + Li) ⁺)
5a:	Ausb. 85%; rotes Pulver, Fp = 181 °C; UV/VIS (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 275 nm (4.28), 305 (4.21), 352 (4.38), 410 (4.15, sh)
5b:	Ausb. 45%; rotviolett Pulver, Fp = 271–272 °C; UV/VIS (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 285 nm (4.30), 350 (4.25, sh), 385 (4.29, sh), 420 (4.36), 470 (4.33)
5c:	Ausb. 91%; dunkelrotes Pulver, Fp = 305–306 °C
5d:	Ausb. 86%; rotes Pulver, Fp = 305–307 °C
5e:	Ausb. 80%; rotviolett Pulver, Fp = 284 °C
5f:	Ausb. 82%; olivgrünes Kristallpulver, Fp = 279–280 °C; UV/VIS (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 316 nm (4.13), 391 (3.65, sh), 509 (4.31)
6a:	Ausb. 96%; gelbes Pulver, Fp = 237–238 °C; UV/VIS (CH ₂ Cl ₂): λ_{max} = 283 nm, 338, 410
6b:	Ausb. 38%; hellrotes Pulver, Fp = 237–238 °C; UV/VIS (CH ₂ Cl ₂): λ_{max} (lg ϵ) = 230 nm (4.62), 306 (4.41), 344 (4.38), 370 (4.30), 471 (4.65); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm ⁻¹ , 1606, 1579, 1550, 1471, 1458, 1439, 1355, 1262, 1191, 1108, 755, 677; MS (DCI) [15]: m/z 489 (100%, (M + H) ⁺)
6c:	Ausb. 82%; hellrotes Pulver, Fp = 262 °C
6d:	Ausb. 76%; oranges Pulver, Fp = 288–289 °C
6e:	Ausb. 74%; hellrotes Pulver, Fp = 297 °C; MS (DCI) [15]: m/z 673 (100%, (M + H) ⁺)
6f:	Ausb. 45%; rotes Pulver, Fp = 257–258 °C; UV/VIS (CH ₂ Cl ₂): λ_{max} = 258 nm, 314, 366 (sh), 495; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2920 cm ⁻¹ , 1606, 1581, 1550, 1472, 1460, 1440, 1354, 1262, 1193, 755, 678
8a:	Ausb. 75%; orangefarbenes Pulver, Fp = 290–291 °C; UV/VIS (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 324 nm (4.66), 354 (4.77); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1614 cm ⁻¹ , 1592, 1572, 1345, 1267, 1084, 761
8b:	Ausb. 22%; rotviolett Pulver, Fp > 350 °C; UV/VIS (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 273 nm (4.47), 413 (4.72), 490 (4.90)
8c:	Ausb. 15%; braunes Pulver, Fp > 350 °C; UV/VIS (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 266 nm (4.48), 405 (4.61), 529 (5.00)
8d:	Ausb. 91%; orange Nadeln, Fp = 346–347 °C; UV/VIS (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 310 nm (4.70), 340 (4.61), 355 (4.68), 384 (4.35), 397 (4.29, sh); MS (EI) [9]: m/z 344 (100%, (M ⁺))
8e-Ni:	Ausb. 69%; rotes Pulver
8e-Cu:	Ausb. 67%; rotbraunes Kristallpulver; UV/VIS (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 312 nm (4.65), 372 (4.48, sh), 389 (4.76), 420 (4.17, sh)
8e-Co:	Ausb. 37%; violettes Kristallpulver
10a:	Ausb. 97%; gelbes Pulver, Fp = 300 °C (Zers.); MS (EI) [9]: m/z 354 (100%, (M ⁺))
10b:	Ausb. 98%; oranges Pulver, Fp = 305–306 °C; UV/VIS (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 305 nm (4.22), 366 (4.37, sh), 383 (4.53), 405 (4.55), 429 (4.56), 485 (4.09), 512 (4.02)
10c:	Ausb. 97%; dunkelrotes Pulver, Fp = 265 °C (Zers.); MS (EI) [9]: m/z 444 (100%, (M ⁺))
10d:	Ausb. 76%; dunkelrotes Pulver, Fp = 310–311 °C (Zers.)
11a-Ni:	Ausb. 88%; bronzefarbene Kristalle, Fp > 360 °C
11a-Cu:	Ausb. 87%; olivgrüne Kristalle, Fp = 310 °C
11b-Ni:	Ausb. 73%; braune Kristalle, Fp > 360 °C
11b-Cu:	Ausb. 63%; goldfarbenes Pulver, Fp = 325 °C (Zers.); UV/VIS (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 313 nm (3.89), 365 (4.26), 388 (4.06), 480 (4.05, sh), 520 (4.24, sh), 545 (4.39), 585 (4.39)

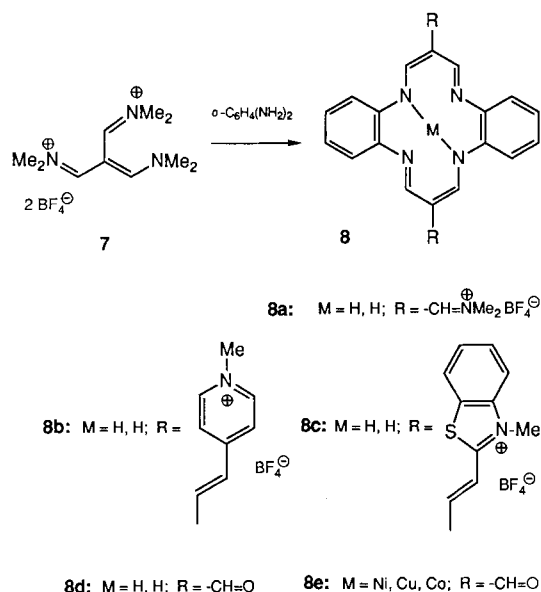
trum^[9] zeigt die geforderte Molekülmasse von 582). Es ist als [14]Annulenylen-homologes des elektronenreichen 2,2'-Bi(3-methyl-2,3-dihydrodibenzothiazolylidens) aufzufassen.

Tetraaza[14]annulenylen-homologe Tetrathiafulvalene 6 erhält man durch Deprotonierung der Dithioliumsalze 5, die ihrerseits durch Erhitzen der Methylenmalonaldehyde 4^[10] mit *o*-Phenylendiamin in Gegenwart von Tetrafluoroborsäure-Ether in Methanol entstehen. Aus 6e lassen sich ein Nickel- und ein Kupferkomplex gewinnen.

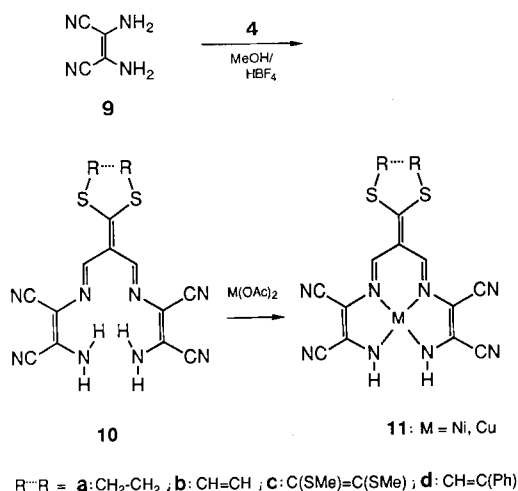
6b reagiert nicht mit *p*-Tetracyanodimethan. Dies wird auf Grund des Cyclovoltammogramms von 6b verständlich (irreversible Oxidation bei 0.75 V). Mit Iod setzen sich 6a, b, f zu schwarzen Komplexen um, deren Elementaranalysen etwa einer 6 · (I₃)_{1,7}-Zusammensetzung entsprechen

und die nur unbedeutende elektrische Pulverleitfähigkeiten^[11] haben (4-Elektrodenmessung, 1800 kp; **6a** · (I₃)_{1.7}: $\sigma = 1.7 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$; **6b** · (I₃)_{1.7}: $\sigma = 2.7 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$; **6f** · (I₃)_{1.7}: $\sigma = 1.3 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$). – **6c**, **d** wurden ebenfalls synthetisiert.

Einen interessanten weiteren Zugang zu Tetraaza[14]annulenen des Strukturtyps **2/3** und **5/6** eröffnet das Diiminiumsalz **8a**, das man in 75% Ausbeute aus dem Vinamidiniumsalz **7**^[12] und *o*-Phenylendiamin erhält. **8a** läßt sich mit 1,4-Dimethylpyridinium-tetrafluorborat oder 2,3-Dimethylbenzothiazolium-tetrafluorborat zu den Tetraaza[14]annulenen **8b** bzw. **8c** kondensieren. Die Hydrolyse von **8a** liefert den Dialdehyd **8d**, der sich in die Metallkomplexe **8e** überführen läßt. Wie die Synthesen von **8b**, **c**, **e** andeuten, dürften **8a**, **d** wertvolle Ausgangsmaterialien für weitere interessante Tetraaza[14]annulen-Derivate sein.



Der Versuch, durch Umsetzung von Diaminomaleinsäuredinitril **9** mit **4** zu Derivaten von **5** und **6** ohne anellierte Benzolringe zu gelangen, erbrachte bis jetzt nur die offenkettigen Verbindungen **10**, aus denen sich die Metallkomplexe **11** gewinnen lassen. Aus **9** waren bisher mit Ethoxyacrolein Dihydrotetraaza[14]annulenetetracarboxitril^[13] und mit 1,3-Diketonen Diazepine^[14] erhalten worden.



- [1] a) D. O. Cowan, F. M. Wylgul, *Chem. Eng. News* **64** (1986) Nr. 29, S. 28; b) H. Perlstein, *Angew. Chem.* **89** (1977) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 519; c) J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 79; d) F. Wudl, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 1051; *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 227; e) M. R. Bryce, L. C. Murphy, *Nature (London)* **309** (1984) 119; f) R. L. Greene, G. B. Street, *Science (Washington, D.C.)* **226** (1984) 651.
- [2] J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. W. Leung, T. J. Emge, U. Geiser, K. D. Carlson, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 261.
- [3] E. Amberger, K. Polborn, H. Fuchs, *Angew. Chem.* **98** (1986) 749, 751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 727, 729.
- [4] W. Frank, R. Gompper, *Tetrahedron Lett.* **27** (1987) 3083.
- [5] a) W. A. Little, *Phys. Rev. A* **134** (1964) 1416; b) H. J. Keller (Hrsg.): *Chemistry and Physics of One-dimensional Metals*, Plenum Press, New York 1977; c) W. A. Little in [5b], S. 257; d) D. Davies, H. Gutfreund, W. A. Little, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 4766; e) H. Gutfreund, W. A. Little in [5b], S. 279; f) vgl., *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **24** (1976) 591.
- [6] F. Adams, R. Gompper, E. Kujath, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) Nr. 8.
- [7] W. P. Schammel, L. L. Zimmer, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3159.
- [8] J. R. Owen, US-Pat. Off. 890.002 (21. Sept. 1971); *Chem. Abstr.* **76** (1972) 47394r.
- [9] Wir danken der BASF AG (Dr. W. Breitschaft, Dr. G. Glas) für die Anfertigung der Massenspektren.
- [10] F. Adams, R. Gompper, A. Hohenester, H.-U. Wagner, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 6921.
- [11] Wir danken der Bayer AG (Dr. G. Heywang) für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen.
- [12] a) Z. Arnold, A. Holy, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **25** (1960) 1318; b) Z. Arnold, *ibid.* **26** (1961) 3051; **30** (1965) 2125; c) M. Keshavarz, S. D. Cox, R. O. Angus, Jr., F. Wudl, *Synthesis* **1988**, 641.
- [13] I. Kohlmeier, E. Lorch, G. Bauer, E. Breitmaier, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2919.
- [14] a) R. W. Begland, D. R. Hartter, F. N. Jones, D. J. Sam, W. A. Sheppard, O. W. Webster, F. J. Weigert, Jr., *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2341; b) Y. Ohtsuka, *ibid.* **41** (1976) 629.
- [15] Wir danken der Finnigan MAT GmbH, Bremen, für die Massenspektren.

Ein neues, chirales, koordinationsfähiges Lithiumamid**

Von Donald Barr, David J. Berrisford, Raymond V. H. Jones, Alexandra M. Z. Slawin, Ronald Snaith, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Aufgrund unseres Interesses am Phänomen der molekularen Erkennung von Übergangszuständen^[1] sowie an der Koordinationschemie von Lithium-Polyether-Komplexen^[2a] und Lithiumamiden^[2b] untersuchten wir das Potential chiraler Lithiumamide^[3, 4] als enantioselektive Reagentien. Verwendet wurden diese Verbindungen bisher einerseits als chirale Basen zur Unterscheidung enantiomerer Wasserstoffatome racemischer Substrate^[5, 6] sowie enantiotoper Wasserstoffatome prochiraler Substrate^[7–10] und andererseits als chirale Komplexierungsmittel für enantioselektive Alkylierungen^[11], Carboxylierungen^[12], Aldolkondensationen^[4, 13] und Michael-Additionen^[4] von Lithiumenola-

[*] Dr. J. F. Stoddart, D. J. Berrisford
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)
Dr. R. Snaith, Dr. D. Barr
University Chemical Laboratory
Lensfield Road
Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Dr. R. V. H. Jones
Process Technology Department
ICI FCMO, Earls Road
Grangemouth, Stirlingshire FK3 8XG (Großbritannien)
Dr. D. J. Williams, A. M. Z. Slawin
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Science and Engineering Research Council CASE Award und vom ICI FCMO in Großbritannien gefördert.