

Abb. 3. Metathese von Ölsäureethylester mit **1a** als Katalysator: Auftragung der Ausbeute an 9-Octadecen (C₁₈) gegen die Reaktionszeit (t). Ölsäureethylester/**1a** = 500/1, T = 25 °C, Lösungsmittel C₆H₅Cl.

die höchste bisher bekannte Aktivität eines Homogenkatalysators für die Metathese von Substraten dieses Typs^[3, 22].

Eingegangen am 7. August,
veränderte Fassung am 19. Dezember 1991 [Z 4856]

- [1] a) K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1983**; b) K. J. Ivin in *Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts* (Hrsg.: Y. Imamoglu, B. Zümreoglu-Karan, und A. J. Amass), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1990**, S. 1.
- [2] a) J. Kress, M. Wesolek, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 514–516; b) J. Kress, A. Agüero, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* **1986**, 36, 1–12.
- [3] C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2771–2773.
- [4] F. Quignard, M. Leconte, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1816–1817.
- [5] a) J.-M. Basset, M. Leconte, J. Ollivier, F. Quignard, Fr. Pat. 8309876, **1983**, SNEA, US-Pat. 4550216, **1985**, SNEA; b) Fr. Pat. 8501930, **1985**, SNEA, US-Pat. 4654-462, **1987**, SNEA; c) Fr. Pat. 8611978, **1986**, SNEA, US-Pat. 4861 848, **1989**, SNEA; d) F. Quignard, M. Leconte, J.-M. Basset, *J. Mol. Catal.* **1985**, 28, 27–32; e) *ibid.* **1986**, 36, 13–29.
- [6] a) R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pedersen, *Organometallics* **1982**, 1, 1645; b) R. R. Schrock, J. Sancho, S. F. Pedersen, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 44–51.
- [7] F. Quignard, M. Leconte, J.-M. Basset, L.-Y. Hsu, J. J. Alexander, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4272–4277.
- [8] In unserer ersten Untersuchung [4] hatten wir gefunden, daß ein Äquivalent MgNp₂ mit [WCl₄(O-2, 6-C₆H₃Ph₂)₂] in Et₂O zu einer Verbindung **A I** reagiert, deren ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bei δ = 8.7 ein an ein Carben-Kohlenstoffatom gebundenes Proton anzeigt und die sich als weitgehend inaktiv für die Metathese von *cis*-2-Penten erwies. Wir haben inzwischen einige Hinweise dafür, daß **A I** eine dimere Neopentyliden-Verbindung ist, welche durch Dimerisierung von **1a** oder **1b** entsteht (sie konnte aber noch nicht eindeutig identifiziert werden). Diese Dimerisierung verläuft in Lösung rasch (besonders in CHCl₃ oder CH₂Cl₂), kann aber auch im Feststoff beobachtet werden, wo sie viel langsamer ist.
- [9] Charakteristische ¹H- (100 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (25 MHz) für **1a** (C₆D₆, 25 °C): δ(W = CHCMe₃) = 10.11 (J_{w,h} = 14 Hz), δ(W = CHCMe₃) = 0.57; δ(W = CH) = 296.66 (J_{c,h} = 130.5, J_{c,w} = 166 Hz), δ(W-C_{ipso}) = 183.15 (J_{c,w} = 115 Hz), δ(W = CHCMe₃) = 45.24, δ(W = CHCMe₃) = 31.82. Die entsprechenden Daten von **1b** sind praktisch gleich.
- [10] M. R. Churchill, J. W. Ziller, J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1984**, 3, 1554–1562.
- [11] R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics* **1990**, 9, 2262–2275.
- [12] a) J. L. Kerschner, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5840–5842; b) J. L. Kerschner, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, W. E. Streib, *Organometallics* **1988**, 7, 1871–1873; c) J. L. Kerschner, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *ibid.* **1989**, 8, 1431–1438.
- [13] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203–219.
- [14] Die Stereoselektivität bei 0% Umsatz der Metathese von *cis*-2-Penten wird bestimmt durch die Auftragung des *trans/cis*-Verhältnisses von 2-Buten gegen das *trans/cis*-Verhältnis von 2-Penten und durch Extrapolation

trans/cis-2-Penten = 0 (im Falle von *trans*-2-Penten wird *cis/trans*-C₄ gegen *cis/trans*-C₅ aufgetragen).

- [15] M. Leconte, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7296–7302.
- [16] Der Katalysator wird durch Zugabe von Benzaldehyd inaktiviert; das Polynorbornen wird nach Zugabe von THF mit Methanol ausgefällt, abfiltriert und getrocknet.
- [17] Dj. Boutarfa, F. Quignard, M. Leconte, J.-M. Basset, J. G. Hamilton, K. J. Ivin, J. J. Rooney in *Transition Metal Catalyzed Polymerizations: Ziegler-Natta and Metathesis Polymerizations* (Hrsg.: R. P. Quirk), Cambridge University Press, Cambridge, **1988**, S. 695.
- [18] Die 100proz. Kopf-Schwanz- und 100proz. *cis*-Struktur des Poly-Methylnorbornens, die mit **1a** und **1b** erhalten wurde, konnte aus ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren abgeleitet werden^[19]. ¹³C{¹H}-NMR (62.8 MHz, CDCl₃): δ = 29.29 (C-8), 33.02 (C-5), 38.14 (C-4), 41.82 (C-6), 44.13 (C-1), 50.02 (C-7), 135.08 (C-3), 139.47 (C-2) (zur Numerierung der C-Atome siehe Schema 3). Die überwiegend syndiotaktische Struktur wurde durch ¹³C-NMR-Analyse des hydrierten Polymers bestimmt [19].
- [19] J. G. Hamilton, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *Br. Polym. J.* **1984**, 16, 21–33.
- [20] J.-M. Basset, Dj. Boutarfa, E. Custodero, M. Leconte, C. Paillet in *Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts* (Eds.: Y. Imamoglu, B. Zümreoglu-Karan, A. J. Amass), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1990**, S. 45.
- [21] Ölsäureethylester (Sigma, 99proz.) wurde unmittelbar nach Erhalt und Öffnen der Ampulle auf einer Säule mit aktiviertem Aluminiumoxid gereinigt und sofort umgesetzt.
- [22] J. C. Mol, *J. Mol. Catal.* **1991**, 65, 145–162.

N-Lithiomethyl-N,N',N'',N'''-tetramethyldiethylentriamin: erste Alkylolithiumverbindung, die in Kohlenwasserstoffen monomer ist

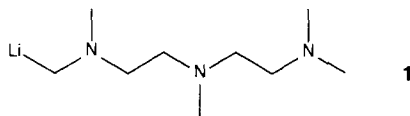
Von Gerhard W. Klumpp*, Hendrikus Luitjes,
Marius Schakel, Franciscus J. J. de Kanter,
Robert F. Schmitz und Nicolaas J. R. van Eikema Hommes

Alkylolithiumverbindungen sind in Kohlenwasserstoffen meistens tetramer oder hexamer^[1, 2]. Setzt man geeignete Lewis-Basen B (Ether, tertiäre Amine) zu, führt dies zum Zerfall der Hexamere unter Bildung von Lewis-Base-Komplexen mit tetramerer Alkylolithiumeinheit [R₄Li₄] · n B (n = 1–4)^[1]. Eine weiterführende Dissoziation in Dimer-Komplexe [R₂Li₂] · 4 B wird nur bei sehr tiefen Temperaturen in THF beobachtet und wird bereits durch den Zusatz geringer Mengen an Kohlenwasserstoff rückgängig gemacht^[3]. Die Gegenwart vielzähliger Lewis-Basen wie N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), das zwei Basen B entspricht^[3] oder N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA), das drei Basen B entspricht^[4], ist dagegen vorteilhaft. Hindern sich die organischen Gruppen in den Aggregaten stark (R = *tert*-Butyl, Neopentyl), können unter den oben genannten günstigen Bedingungen auch komplexierte Monomere [RLi] · 3 B auftreten und Dimere [R₂Li₂] · 4 B sich schon in Ether bilden^[4].

Intramolekulare Lewis-Base-Gruppen führen durch den Chelat-Effekt zu besonders stabilen Komplexen. Wir haben deshalb sekundäre Alkylolithiumverbindungen synthetisiert, die zwei Lewis-Base-Gruppen enthalten. Sie liegen bei Raumtemperatur in Kohlenwasserstofflösungen vollständig als Dimere vor^[5]. Nun haben wir, unseres Wissens erstmals für eine Alkylolithiumverbindung, beobachtet, daß das kürzlich von uns hergestellte N-Lithiomethyl-N,N',N'',N'''-tetramethyldiethylentriamin **1**^[6], das drei Lewis-Base-Gruppen enthält, bei ca. 5 °C in Kohlenwasserstoffen monomer vorliegt. Kryoskopie von Lösungen der Kristalle von **1** in Ben-

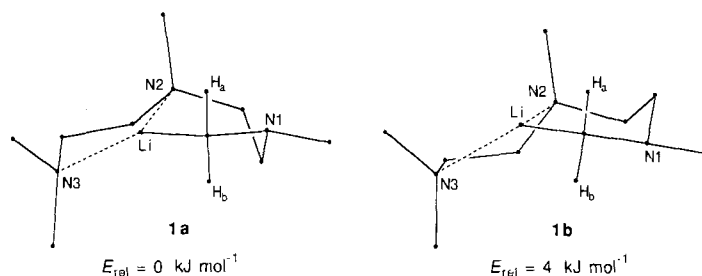
[*] Prof. Dr. G. W. Klumpp, Drs.-Ing. H. Luitjes, Dr. M. Schakel,
Dr. F. J. J. de Kanter, R. F. Schmitz
Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)
Dr. N. J. R. van Eikema Hommes
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

zol^[7] ergab 1.06 als Wert für den Aggregationsgrad. ⁶Li-NMR-Spektren einer Lösung von kristallinem **1** (⁶Li markiert) in Pentan bei 195 K zeigten Signale bei δ 1.75 (Spezies A) und 1.35 (Spezies B) [*] im Intensitätsverhältnis 1.27:1, die bei 227.7 K (36.80 MHz) bzw. 232.2 K (58.88 MHz), unabhängig von der Konzentration der Meßlösung, koaleszierten^[8]. 1:1:1-Tripletts bei δ = 51.0 und 52.9 [$J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 13.9$ Hz], die bei 225 K im 100.61 MHz-¹³C-NMR-Spektrum zu erkennen waren, wiesen A und B als Monomere aus, deren α -Kohlenstoffatome jeweils an ein Lithiumatom gebunden sind^[9]. Auch andere Signale in den C,H-entkoppelten ¹³C-NMR-Spektren^[10] und den ¹H-NMR-Spektren^[11] der Lösungen von **1** in Pentan zeigten bei tiefen Temperaturen die Gegenwart zweier Spezies im obigen Verhältnis an. Temperaturerhöhung führte durch Koales-



zenz von Signalgruppen, die auf (Stereo)-Isomerie und Diastereotopie zurückgeführt werden können, schließlich zu den Formel **1** entsprechenden Mittelwertspektren. Bei 275 K war keine ¹³C-⁶Li-Kopplung mehr wahrzunehmen. Als Ursache der Temperaturabhängigkeit kommen eine A/B-Umwandlung sowie Austauschprozesse, wie sie für gewöhnliche^[2a] und intramolekular koordinierte^[5] Alkylolithiumverbindungen bekannt sind, in Betracht. Daß Verbindung **1** monomer vorliegt, resultiert wohl aus der sterischen Hinderung der Aggregation und der intramolekularen Li-N-Koordination.

MNDO-Rechnung^[12] ergab die Strukturen **1a** (A) und **1b** (B) als stabilste Zustände von **1**. Es ist bemerkenswert, daß in **1a, b** N2 und N3 in zu erwartender Weise mit dem Lithiumatom koordinieren ($d_{\text{N2[N3]}-\text{Li}} = 2.22$ [2.22] Å), während N1 höchstens in schwacher Wechselwirkung mit diesem steht ($d_{\text{N1}-\text{Li}} = 2.67$ Å). Obwohl das Lithiumatom demnach



praktisch dreibindig sein sollte, sind die für **1a, b** erhaltenen Bildungsenthalpien dennoch niedriger als diejenigen, die für potentielle Dimere von **1** mit koordinativ gesättigtem, vierbindigem Lithium berechnet wurden^[12]. Ungünstige sterische Effekte in den Dimeren dürften für deren höhere Bildungsenthalpien verantwortlich sein. Für den Übergang **1a**(A) \rightarrow **1b**(B), der im wesentlichen einer Inversion von N1 entspricht, beträgt die berechnete Aktivierungsenergie 40 kJ mol^{-1} ^[12]. Diese ist in Einklang mit dem experimentellen Wert $\Delta H_{\text{A} \rightarrow \text{B}}^{\ddagger} = \Delta H_{\text{B} \rightarrow \text{A}}^{\ddagger} = 43 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta S_{\text{A} \rightarrow \text{B}}^{\ddagger} = -28 \pm 13 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{B} \rightarrow \text{A}}^{\ddagger} = -26 \pm 13 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), der sich aus den Koaleszenztemperaturen T_c der ⁶Li-Resonanzsignale sowie zweier ¹³C-Signalaare von A/B

(100.61 MHz; NCH_2 , $\delta = 56.60 + 56.32$, $T_c = 235.5 \text{ K}$; $(\text{NCH}_2)^+$, $\delta = 64.24 + 61.36$, $T_c = 255.2 \text{ K}$) ergab^[14].

An den Signalen der CH_2Li -Protonen wurden zwei Koaleszenzvorgänge beobachtet: Durch schnelle A/B-Umwandlung verschmelzen bei ca. 258 K die ursprünglichen vier Resonanzsignale der diastereotopen Protonen H_a und H_b in **A**(**1a**) bzw. **B**(**1b**) zu zwei sehr breiten Signalen^[15] (H_a und H_b in der Mittelwertstruktur), die ihrerseits bei ca. 275 K [ΔG^{\ddagger} (275 K) ca. 53 kJ mol^{-1}]^[16] zu einem breiten Singulett zusammenfallen. Dies zeigt einen schnellen Austausch und die daraus resultierende Äquivalenz der beiden diastereotopen Protonen in der Mittelwertstruktur an. Äquivalenz von H_a und H_b in **A**(**1a**) und **B**(**1b**) wird durch **1a/1b**-Übergänge nicht induziert, und Inversion von C^- , eine mögliche Ursache, sollte nach theoretischen Studien am Methylolithium nur in Aggregaten vergleichbar leicht erfolgen^[17]. Invertieren **1a, b** (A,B), monomere Derivate von α -Aminomethylolithium mit zwei zusätzlichen Lewis-Base-Zentren, leichter und andersartig als das monomere Methylolithium? Der Verlust der ¹³C-⁶Li-Kopplung bei höheren Temperaturen deutet auf die Spaltung der Li-C-Bindung, entweder im Monomer (mit der Möglichkeit zur Inversion von C^-) oder durch intermolekularen Li-C-Austausch über energiereichere Dimere. Auch durch Inversion von N2 (MNDO-Aktivierungsenergie 51 kJ mol^{-1})^[12] könnte ein H_a/H_b -Austausch zustande kommen. Zur Klärung dieses Sachverhalts sind weitere Studien erforderlich.

Stabile intramolekulare Organolithiumkomplexe wie **1a, b** und andere von uns synthetisierte Vertreter dieser Verbindungsklasse^[5] sind Modellsysteme für labile intermolekulare Lewis-Base-Komplexe $[\text{RLi}] \cdot 3 \text{ B}$, $[\text{R}_2\text{Li}] \cdot 4 \text{ B}$ und $[\text{R}_4\text{Li}] \cdot 4 \text{ B}$, und ihre Eigenschaften (Struktur, Dynamik, Reaktivität) sollten in gewissem Sinne beispielhaft für die jener von Medium und Temperatur abhängigen Bestandteile der synthetisch so wichtigen Organolithiumreagentien sein^[5, 19].

Eingegangen am 23. September 1991 [Z 4924]

CAS-Registry-Nummer:
1, 129537-50-4.

- [1] H. L. Lewis, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4664–4670.
- [2] a) In jüngster Zeit wurden für primäre Alkylolithiumverbindungen in Cyclopentan auch Octamere und Nonamere nachgewiesen (G. Fraenkel, M. Henrichs, J. M. Hewitt, B. M. Su, M. J. Geckle, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3345–3350; R. D. Thomas, R. M. Jensen, T. C. Young, *Organometallics* **1987**, *6*, 565–571); b) Menthylolithium ist in Benzol dimer (W. H. Glaze, C. H. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7198–7199).
- [3] D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308–337; W. Bauer, D. Seebach, *ibid.* **1984**, *67*, 1972–1988.
- [4] W. Bauer, W. R. Winchester, P. von Ragué Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371–2379; G. Fraenkel, A. Chow, W. R. Winchester, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6190–6198.
- [5] W. Moene, M. Vos, F. J. J. de Kanter, G. W. Klumpp, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3463–3465; F. J. J. de Kanter, G. W. Klumpp, K. Kolthof, W. Moene, M. Vos, A. L. Spek, unveröffentlicht; M. Vos, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, N. J. R. van Eikema Hommes, G. W. Klumpp, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2187–2188.
- [6] M. Schakel, M. P. Aarnts, G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, *109*, 305–306.
- [7] Kristalle von **1** sind bei -80°C unbeschränkt haltbar. In Pentan zerfällt **1** (ca. 0.2 M) bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. 18 h ($2 \text{ 1} \rightarrow \text{Me}_2\text{NLi} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Li}(\text{NMe})\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2 + \text{PMDTA}$). Zur Vorbereitung des Kryoskopieexperiments mußte die Lösung von **1** in Benzol (0.083 M) ca. 20 min auf Raumtemperatur gehalten werden. Bei NMR-Meßlösungen unter denselben Bedingungen war die Bildung von Zersetzungsprodukten nicht nachweisbar. Bemühungen um eine Kristallstrukturanalyse von **1** werden fortgesetzt.
- [8] Zwei Meßlösungen, deren Konzentrationen sich um den Faktor zehn unterschieden, wurden untersucht. Die Werte der chemischen Verschiebung beziehen sich auf 1 M LiBr in THF als äußeren Standard [δ (50% LiBr in H_2O): -1.04 , δ (2-Lithiobutan in C_6D_6): 0.77] und enthalten keine Volumenssuszeptibilitätskorrektur.
- [9] H. Günther, D. Moskau, P. Bast, D. Schmalz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1242–1250.

[*] Im weiteren Text wird zwischen den experimentell beobachteten Spezies A und B sowie den berechneten Strukturen **1a** und **1b** unterschieden.

- [10] ^{13}C -NMR (62.89 MHz, Pentan, 195 K [265 K], TMS): $\delta = 43.58$ (N(3)Me₂, A oder B), 43.80 (N(3)Me₂, B oder A), 48.73 (N(3)Me₂, B), 49.57 (N(3)Me₂, A) [45.96], 44.79 (N(1)Me, A), 45.42 (N(1)Me, B) [45.10], 52.48 (N(2)Me, B), 54.41 (N(2)Me, A) [53.18], 51.34 (NCH₂, B), 52.26 (NCH₂, A), 56.32 (NCH₂, B), 56.60 (NCH₂, A), 57.62 (NCH₂, A + B), 61.36 (NCH₂, B) 63.24 (NCH₂, A) [52.78, 56.83, 57.88, 62.18]; (100.61 MHz, 225 K) $\delta = 51.0$ (zwischen 225 und 235 K auch im 62.89 MHz-Spektrum erkennbar) + 52.9 (CH₂Li, $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 13.9$ Hz) [51.74].
- [11] ^1H -NMR (250 MHz, [D₁₂]Pentan, 195 K [300 K], TMS): $\delta = 2.40 + 2.10$ [2.28] (s + s, ca. 3 H + ca. 3 H; N(3)Me₂, A + B), 2.33 (s, ca. 1.5 H; N(2)Me, A), 2.35 (s, ca. 1.5 H; N(2)Me, B) [2.37], 2.31 [2.35] (s, 3 H; N(1)Me, A + B), ca. 2 (überlappende Signale; NCH₂), 1.63 + 1.19 (d + d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 10.4$ Hz, 1 H; CH₂Li, B + A, Koaleszenz bei ca. 258 K), 0.67 + 0.30 (d + d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 10.4$ Hz, 1 H; CH₂Li, A + B, Koaleszenz bei ca. 258 K) [1.03].
- [12] Zur Korrektur bekannter Unzulänglichkeiten der MNDO-Methode (Überbewertung von C-Li-Bindungsstärke und nichtbindender Wechselwirkungen) addierte man 60 kJ mol⁻¹ zur berechneten Energie von (1)₂^[13] und 21 kJ mol⁻¹ zu allen berechneten Aktivierungsenergien (N. J. R. van Eikema Hommes, P. von Ragué Schleyer, unveröffentlicht).
- [13] E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed, P. von Ragué Schleyer, *Organometallics* **1988**, 7, 1597–1607.
- [14] Methode: H. Shanan-Atidi, K. H. Bar-Eli, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 961–963. Obwohl auch alle anderen bei tiefer Temperatur erkennbaren A/B-Signalepaare bei Temperaturerhöhung koaleszieren, beschränkte teilweise Überlappung mit anderen temperaturabhängigen Signalen die genaue Bestimmung von Koaleszenztemperaturen auf die erwähnten vier Fälle. Die sich aus den geschätzten Koaleszenztemperaturen [241 K (100.61 MHz) und 255 K (62.89 MHz)] der N(1)¹³CH₃- und N(2)¹³CH₃-A/B-Signalepaare ergebenden Geschwindigkeitskonstanten entsprechen denen des A/B-Austauschs, wie sie aus den Aktivierungsparametern für die jeweilige Temperatur berechnet werden. Die Linienbreite der ¹³C-Signalepaare [N(3)Me]_A + [N(3)Me]_B und [N(3)Me]_A + [N(3)Me]_B ist beträchtlich größer als die der übrigen Signale, und Koaleszenz erfolgte zwischen den Meßtemperaturen 215 und 225 K (62.89 MHz) ohne vorangehenden Verlust der Identität der A- und B-Komponente im (besser aufgelösten) Tieffeldpaar. Dies deutet auf die Sequenz: Li-N(3)-Dekoordination, Inversion von N(3), Li-N(3)-Rekoordination, die zu schnellem Me/Me'-Austausch führt, während A/B-Austausch auf der ¹³C-NMR-Zeitskala noch langsam ist.
- [15] $\Delta\nu_{1/2}$ ca. 70 Hz. Das Tieffeldsignal war durch Signale der Restprotonen des Lösungsmittels, [D₁₂]Pentan, verdeckt.
- [16] $\Delta G^\ddagger = 19.13 T_c [9.97 + \log(T_c \Delta\nu^{-1})]$, $\Delta\nu$ ca. 230 Hz.
- [17] ΔG^\ddagger (281 K) für die Stereomutation von C⁻ in aggregierten Alkylolithiumverbindungen liegt bei 60 kJ mol⁻¹ [8]. Berechnungen an Methylolithium haben ergeben, daß die Inversionsbarriere von C⁻ im Monomer ca. 55 kJ mol⁻¹ höher ist als in den Aggregaten^[13]. Auf dieser Basis würde man für die Inversion von C⁻ in **1a, b** Werte von ΔG^\ddagger (275 K) um 110 kJ mol⁻¹ erwarten.
- [18] G. Fraenkel, W. E. Beckenbaugh, P. P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6878–6885.
- [19] B. O. T. Kammermeier, G. W. Klumpp, K. Kolthof, M. Vos, *Tetrahedron Letters* **1991**, 32, 3111–3114.

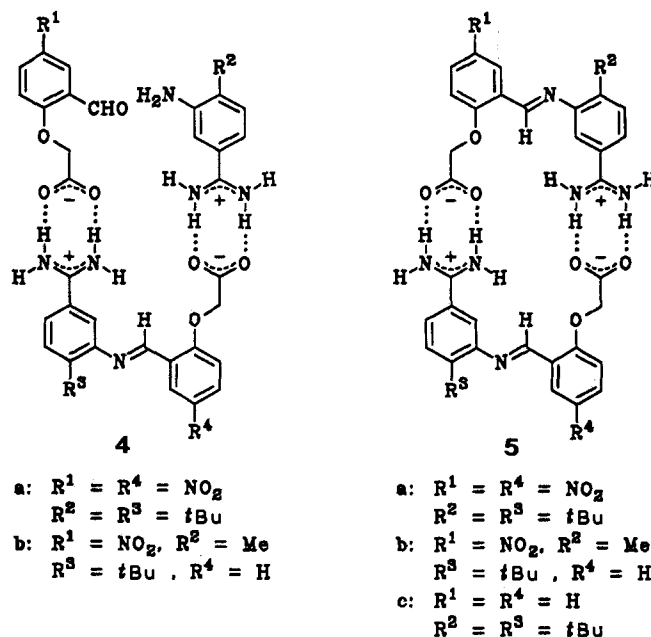
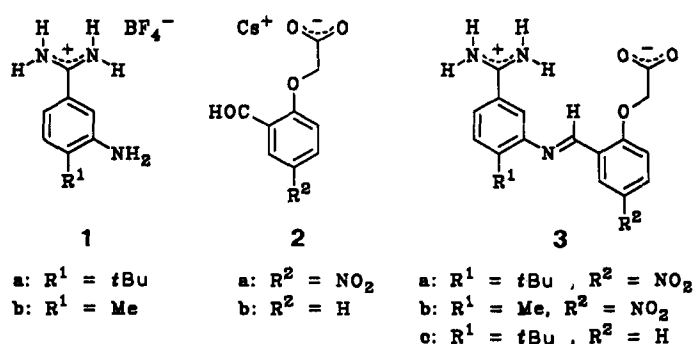
Selbstreplikation bei der Kondensation von 3-Aminobenzamidinen mit 2-Formylphenoxyessigsäuren**

Von Andreas Terfort und Günter von Kiedrowski*

Die Konstruktion künstlicher selbstreplizierender Systeme^[1] ist eine reizvolle und zugleich herausfordernde Aufgabe der bioorganischen und supramolekularen Chemie^[2]. Das Ziel ist, die strukturellen, funktionellen und dynamischen Prinzipien herauszuarbeiten, die bei der Entstehung der frühesten Lebensformen auf unserer Erde eine Rolle gespielt haben^[1] und die in Zukunft in die Entwicklung artifi-

zieller, zur Evolution befähigter Systeme^[3] einfließen könnten. Wie wir 1986 erstmals gezeigt haben, ist das einfachste Modell einer Selbstreplikation die autokatalytische Synthese eines selbstkomplementären Templatmoleküls^[4]. Bisherige Ansätze, mit denen dieses Prinzip verwirklicht werden konnte, gehen von selbstkomplementären Oligodesoxynucleotiden^[4], Oligonucleotidanaloga^[5–7] oder Hybridmolekülen mit einem Nucleotidteil^[8] aus^[9]. In all diesen Systemen verläuft die autokatalytische Synthese nach einem Geschwindigkeitsgesetz, in das die Matrizenkonzentration mit der Quadratwurzel eingeht^[1a–c, 4–7], womit im Idealfall ein parabolisches Wachstum der Autokatalysatorkonzentration beobachtet werden kann^[1a–c, 6].

Wir haben nach Wegen gesucht, die Selbstreplikation mit möglichst einfachen organischen Bausteinen zu realisieren und zwar unter Verzicht auf Nucleobasen als Erkennungsprinzip. Unser Konzept sieht die Verwendung einer Amidinium-Carboxylat-Salzbrücke^[10] als Substitut der Basenpaarung vor. Durch eine ¹H-NMR-spektrometrische Titration von Benzamidiniumtetrafluoroborat mit Caesiumacetat in [D₆]DMSO ließ sich zunächst zeigen, daß Amidinium-Carboxylat-Salzbrücken im gewählten Lösungsmittel ausreichend stabil sind ($K = 350 \pm 50 \text{ M}^{-1}$ bei $T = 35^\circ\text{C}$). Die Kondensation von 3-Aminobenzamidinen **1** mit 2-Formylphenoxyessigsäuren **2** liefert Anile des Typs **3**^[11], die nach Ergebnissen von Kraftfeldrechnungen (MMX) in Konformationen mit nahezu paralleler Anordnung der Erkennungsgruppen vorliegen können. Diese Moleküle sollten eine autokatalytische Wirkung entfalten, da sie mit den Bausteinen **1** und **2** ternäre Komplexe **4** bilden sollten, in denen die Anil-synthese durch Präorganisation erleichtert wird.



* Dr. G. von Kiedrowski, Dipl.-Chem. A. Terfort
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Machinck für wertvolle Ratschläge und Unterstützung bei den ¹H-NMR-Messungen.