

kungsvolle Rezeptoreigenschaften in Grenzflächenumgebungen zu zeigen. Die in dieser Arbeit berichteten Ergebnisse etablieren in Kombination mit kürzlich veröffentlichten Daten^[11] das Calixaren **3** als eine vielseitig verwendbare Grenzflächen-Wirtverbindung.

Experimentelles

Thiol **1** wurde nach einer bekannten Vorschrift synthetisiert [4a]. Die Calixaren-Wirte wurden in Form der entsprechenden Salze (Na₈-**2** und Na₆-**3**) nach der von Shinkai et al. beschriebenen Methode [7] hergestellt. Natriumdodecylsulfat und Dodecyltrimethylammoniumbromid wurden von Fluka bzw. Kodak bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Golddraht (99,999%) wurde von Johnson Matthey bezogen. Alle anderen Chemikalien und Lösungsmittel hatten den höchsten Reinheitsgrad, der erhältlich war. Destilliertes Wasser wurde weiter gereinigt, indem es durch ein Barnstead-Nanopur-Vier-Patronen-System geleitet wurde.

Die Goldtropfen-Arbeits Elektroden wurden wie bereits beschrieben hergestellt [12]. Die geometrische und die wahre Oberfläche dieser Elektroden wurden nach bekannten Methoden bestimmt [12]. Das Cyclovoltammogramm dieser Elektroden wurde in 1.0 M HClO₄-Lösung überprüft. Gewöhnlich wurde ein flaches Untergrundrauschen im Potentialbereich von 0.0 bei 0.90 V, gemessen gegen eine kochsalzgesättigte Kalomelektrode, gefunden. War dies nicht der Fall, wurde die Elektrode nicht verwendet.

Zur Herstellung der Monoschicht wurde die Goldtropfenelektrode ca. 12 h in sauerstofffreie ethanolische Lösungen, die Mischungen von **1** und dem entsprechenden Alkanthiol enthielten, getaucht. Die Gesamtkonzentration an Thiol betrug stets 1.0 mM. Vor den cyclovoltammetrischen Experimenten wurde die Goldtropfenelektrode gründlich mit reinem Ethanol und anschließend mit gereinigtem Wasser gespült. Zur Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen (Einkammerzelle, Platinplättchen-Gegenelektrode, selbst hergestellte kochsalzgesättigte Kalomelreferenzelektrode) wurde die mit der Monoschicht bedeckte Goldtropfen-Arbeits-elektrode in eine 1.0 M HClO₄-Lösung getaucht (Zellvolumen 10 mL). Für die Bindungsstudien wurden die Wirtmoleküle in diese Lösung durch Zugabe von Mikroliteraliquoten aus geeigneten Stammlösungen mit einer Spritze eingebracht.

Eingegangen am 20. Juli,
veränderte Fassung am 13. September 1994 [Z 7144]

Stichworte: Calixarene · Cyclovoltammetrie · Dünne Filme · Sandwichkomplexe · Supramolekulare Chemie

- [1] Übersichtsartikel: a) G. M. Whitesides, P. E. Laibinis, *Langmuir* **1990**, 6, 87; b) L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 437.
- [2] Beispiel aus jüngerer Zeit: E. U. T. van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3597.
- [3] G. K. Rowe, S. E. Creager, *Langmuir* **1991**, 7, 2307.
- [4] a) C. E. D. Chidsey, C. R. Bertozzi, T. M. Putvinski, A. M. Mijsc, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4301; b) *Langmuir* **1991**, 7, 1192; c) K. Uosaki, Y. Sato, H. Kita, *ibid.* **1991**, 7, 1510.
- [5] L. Zhang, A. Macias, T. Lu, J. I. Gordon, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1017. Bei pH 7 liegt das Calixaren **2** wegen der Deprotonierung von zwei der sechs Phenol-OH-Gruppen als Octaanion vor. In sauren Medien, wie sie in dieser Arbeit benutzt wurden, sind alle Phenol-OH-Gruppen protoniert und die beiden Calixarene **2** und **3** liegen wahrscheinlich als Hexaanionen vor.
- [6] J. L. Atwood, D. L. Clark, R. K. Kuneja, G. W. Orr, K. D. Robinson, R. L. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7558.
- [7] S. Shinkai, S. Mori, H. Kiroshi, T. Tsukabi, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2409.
- [8] a) D. D. Popenoe, R. S. Deinhammer, M. D. Porter, *Langmuir* **1992**, 8, 2521; b) N. L. Abbott, G. M. Whitesides, *ibid.* **1994**, 10, 1493.
- [9] S. E. Creager, G. K. Rowe, *Langmuir* **1993**, 9, 2330.
- [10] a) T. Matsue, D. H. Evans, T. Osa, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3411; b) R. Isnin, C. Salam, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 35.
- [11] A. R. Bernardo, T. Lu, E. Córdova, L. Zhang, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 529.
- [12] M. Gómez, J. Li, A. E. Kaifer, *Langmuir* **1991**, 7, 1797.

Bildung eines gemischten Organolithium-Aggregats Li₄R₂nBu₂ während der Heteroatom-unterstützten Lithiierung von 1,3-Bis-(dimethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol (R = 2,6-(CH₂NMe₂)₂-3,5-Me₂C₆HCH₂)

Peter Wijkens, Ernout M. van Koten,
Maurits D. Janssen, Johann T. B. H. Jastrzebski,
Anthony L. Spek und Gerard van Koten*

Professor Ekkehard Lindner zum 60. Geburtstag gewidmet

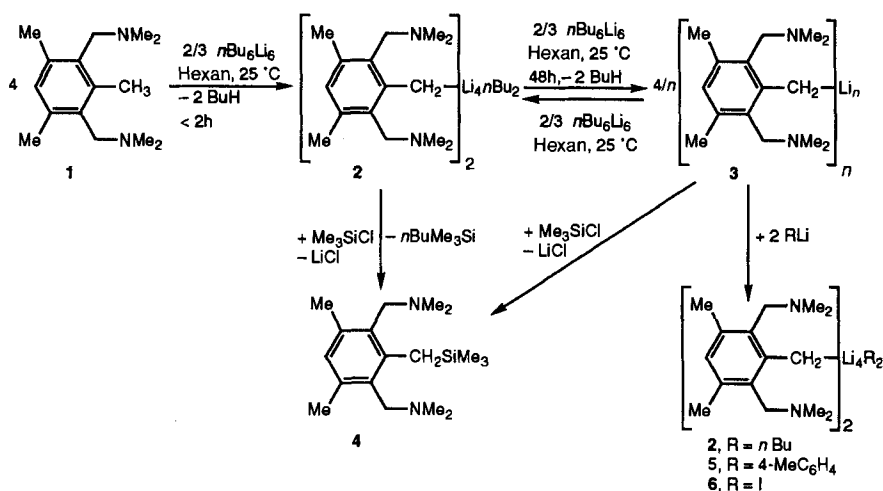
Mit dem potentiell dreizähligen, monoanionischen Liganden 2,6-Bis(dimethylaminomethyl)phenyl können Organometallverbindungen mit besonderen Eigenschaften hergestellt werden^[1,2]: 1) Metalle lassen sich in ungewöhnlichen Oxidationsstufen stabilisieren^[3], 2) reaktive Zwischenstufen können isoliert werden^[4] und 3) entstehen zuweilen katalytisch aktive Spezies^[5]. Organometallverbindungen mit diesem Liganden enthalten stets zwei M-C-C-C-N-Chelat-Fünfringe mit einer gemeinsamen M-C-Bindung.

Zur Feinabstimmung der Metallumgebung untersuchten wir die Eigenschaften von Verbindungen, in denen die zwei Chelat-Fünfringe zu Sechsringen mit einer gemeinsamen M-C-C-Einheit erweitert sind. Da bei der Heteroatom-unterstützten Lithiierung – besonders wenn das Heteroatom aus einer tertiären Aminogruppe stammt – hochreine Produkte in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden können und sich diese Synthesstrategie für Organolithiumverbindungen, welche Heteroatome enthalten, bewährt hat^[6,7], begannen wir unsere Untersuchungen mit dem Versuch einer Metallierung von 1,3-Bis(dimethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol an der 2-Methylgruppe.

Die Lithiierung von 1,3-Bis(dimethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol **1** mit *n*BuLi im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur ergab innerhalb von zwei Stunden einen weißen, kristallinen Niederschlag. Nach dessen ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 1) schien dieser Niederschlag ein neuartiges Aggregat **2** aus dem lithiierten Liganden und nicht umgesetztem *n*-Butyllithium im Verhältnis 1:1 zu sein^[8] (Schema 1). Das Aggregat **2** wurde durch Elementaranalyse, ¹H-, ¹³C- und ⁶Li-NMR-Spektroskopie und durch eine Röntgenstrukturanalyse^[9] charakterisiert (siehe Abb. 1).

Bei einer verlängerten Reaktionszeit von zwei Tagen bildete sich eine gelbe Verbindung **3**, die nach ersten Befunden reiner lithiiert Ligand war. Durch die Unlöslichkeit sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln wurde die Charakterisierung von **3** selbst erschwert. **3** konnte aber alternativ in hoher Ausbeute innerhalb von zwei Stunden durch Reaktion von **1** mit *t*BuLi im Molverhältnis 1:1 (siehe Experimentelles) hergestellt werden. Die Reaktion von **2** und **3** mit D₂O führt, wie ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie ergaben (siehe Experimentelles) in beiden Fällen ausschließlich zum α -Monodeuteriobenzylderivat, ein Hinweis auf eine quantitative, regio-selektive Lithiierung an der 2-Methylgruppe. Dies wird weiterhin durch die alleinige Bildung des α -Trimethylsilylbenzyl-derivats **4** bei der Reaktion von sowohl **2** als auch **3** mit Me₃SiCl (Schema 1) bestätigt. Darüber hinaus entstanden bei der Reak-

[*] Prof. Dr. G. van Koten, P. Wijkens, E. M. van Koten, M. D. Janssen, Dr. J. T. B. H. Jastrzebski
Debye Institute, Department of Metal-Mediated Synthesis
Utrecht University
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)
Telefax: Int. + 30/523615
Dr. A. L. Spek
Bijvoet Center for Biomolecular Research, Laboratory of Crystal and Structural Chemistry, Utrecht University



Schema 1.

tion von **2** mit Me₃SiCl das α -Trimethylsilylbenzylidderivat und *n*BuMe₃Si im Molverhältnis 1:1, die gleiche Reaktion mit **3** ergab dagegen nur Spuren (<1%) von *n*BuMe₃Si.

Daß man **2** als Zwischenstufe bei der Heteroatom-unterstützten Lithiierung von **1** zu **3** betrachten kann, ergab sich aus der anfangs überraschenden Beobachtung, daß sich bei der Reaktion von reinem **3** mit einem Äquivalent *n*BuLi selektiv **2** zurückbildete.

Die Röntgenstrukturanalyse von **2** zeigt eine Gesamtanordnung, die auf einem zentralen, nahezu regelmäßigen Li₄-Tetraeder basiert^[9]. An zwei der vier Li₃-Flächen sind über das Benzylkohlenstoffatom (C-Li 2.319(7) Å, Mittelwert) durch Vier-Zentren-Zwei-Elektronen(4Z-2E)-Wechselwirkungen die zwei anionischen, dreizähligen Liganden (C \bar{N}_2) gebunden. Ebenfalls über 4Z-2E-Wechselwirkungen sind die zwei Butylgruppen über das α -Kohlenstoffatom (C-Li 2.215(7) Å, Mittelwert) an die zwei anderen Li₃-Flächen des Li₄-Tetraeders gebun-

den (Abb. 1)^[10]. Die koordinative Absättigung jedes Lithiumatoms wird durch intramolekulare Koordination von vier Stickstoffatomen (N-Li 2.079(7) Å, Mittelwert) erreicht, zwei von jedem Heteroatomliganden. Die zwei dreizähligen anionischen Liganden können auf zwei Arten über den Flächen des Li₄-Tetraeders angeordnet werden, was zu zwei enantiomeren Aggregaten führt, welche, als Konsequenz der kristallographischen Symmetrie der Raumgruppe, beide in der Elementarzelle vorliegen.

Die Bindung der Benzyleinheit zu der Li₃-Fläche ist leicht asymmetrisch, wie an den drei unterschiedlichen C-Li-Abständen (2.204(6), 2.348(7) und 2.407(7) Å) zu erkennen ist. Es scheint jedoch keine signifikante Wechselwirkung zwischen dem ersten aromatischen C1-Atom, welches an C α gebunden ist, und einem der Li-Atome zu geben (kürzester C1-Li-Abstand: 2.782 Å). Diese Schlußfolgerung scheint von dem Winkel von 113°, den die C1-C7-Bindung und das Zentrum der durch Li1, Li2 und Li3 definierten Ebene einschließen, bestätigt

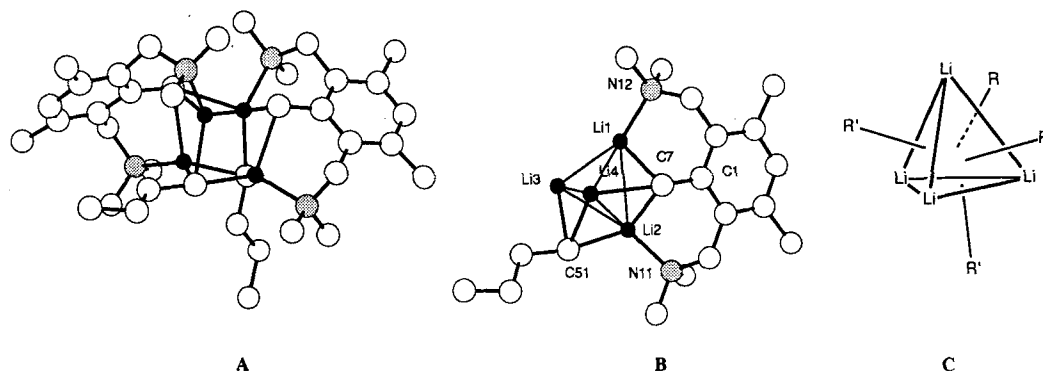


Abb. 1. A: Gesamtansicht der Struktur von **2** im Kristall; B: Teilstuktur von **2** (einer der benzyllischen Liganden und eine der Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen) mit der verwendeten Numerierung; C: Schematische Darstellung, die die Orientierung der zwei verschiedenen Gruppen R (C \bar{N}_2) und R' (*n*Bu) über dem Li₄-Tetraeder zeigt. Wichtige Bindungslängen [Å]: Li1-Li2 2.544(8), Li1-Li3 2.582(9), Li1-Li4 2.571(8), Li2-Li3 2.585(8), Li2-Li4 2.510(8), Li3-Li4 2.494(8), C7-Li1 2.204(6), C7-Li2 2.348(7), C7-Li4 2.407(7), C51-Li1 2.198(8), C51-Li2 2.338(6), C51-Li2 2.211(7), N11-Li2 2.123(6), N12-Li1 2.045(7).

zu werden; er weist auf eine tetraedrische Umgebung des Benzylkohlenstoffatoms hin. Diese strukturellen Eigenschaften sind überraschend, da zahlreiche andere Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 1. Wichtige ¹H- und ¹³C-NMR-Daten für [D]-**1**, **2**, **4**, **5** und **6** (in [D₈]Toluol).

Verb.	T [°C]	$\delta(^1\text{H})$				$\delta(^{13}\text{C})$			
		3,5-ArMe ₂	NMe ₂	CH ₂ N		3,5-ArMe ₂	NMe ₂	CH ₂ N	ArCH ₂ X
2	-20	2.24, 2.26	2.00, 2.11, 2.19, 2.26	3.15, 3.40 [a]; 3.15, 3.50 [a]		21.7, 22.1	44.0, 44.4, 47.9, 48.7	59.4, 59.9	24.5 [b]
2	25	2.22	2.06, 2.25	3.18, 3.49 [a]		21.8	44.2, 48.3	59.7	24.3 [b]
2	100	2.15	2.08	3.30					
5	-20	2.15, 2.35	1.50, 1.60, 1.88, 2.35	2.98, 3.52 [a]; 3.15, 3.71 [a]		22.0, 22.3	43.7, 44.3, 45.3, 49.3	58.6, 60.0	23.3 [b]
5	25	2.17	1.72, 2.00	3.14, 3.64 [a]		21.7	43.9, 47.8	59.4	23.2 [b]
5	100	2.11	1.95	3.35					
6	25	2.35	2.07, 2.19	3.19, 3.51 [a]		22.0	44.7, 49.4	59.1	26.0 [b]
[D]- 1	25	2.34	2.11	3.34		20.5	44.9	57.6	15.7 [c]
4	25	2.31	2.11	3.35		20.7	44.9	57.9	19.3 [d]

[a] ²J(HH) = 12 Hz. [b] X = Li, die Linienbreite von 80 Hz entspricht, wegen der Kopplung von drei Lithiumatomen mit einem Kohlenstoffatom, einem Mittelwert für ¹J(¹³C⁷Li) von etwa 9 Hz. [c] X = D, ¹J(CD) = 19 Hz. [d] X = SiMe₃.

ergaben, daß aggregierte Benzylolithiumverbindungen für gewöhnlich planare Benzyliganden aufweisen, wobei sowohl das Benzyl- C_{α} -Atom als auch das aromatische $C(ipso)$ -Atom mit Lithium wechselwirken, wie bei $[PhCH_2Li(N(CH_2CH_2)_3-N)_2]_n$ ^[11] und $[PhCH_2Li(Et_2O)]_n$ ^[12]. Nur in monomerem $[PhCH_2Li(tmeda)(thf)]$ ($tmeda = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin)^[13] und $[PhCH(SPh)Li(thf)_3]$ ^[14] ist die Benzyleinheit η^1 -gebunden.

Die gesamte Struktur ist eng verwandt mit denen anderer vierkerniger Alkyl- und Aryllithiumaggregate^[15], d. h. an ein zentrales Lithium-Tetraeder ist jede der organischen Gruppen über eine 4Z-2E-Bindung an eine Li_3 -Fläche des Lithium-Tetraeders gebunden, während die vierte Koordinationsstelle jedes Lithiumatoms entweder von einem intramolekular koordinierenden Substituenten (d. h. einem Solvensmolekül in definierter Lage^[16,17]) oder einem zusätzlichen Donormolekül besetzt wird^[18,19].

Die 1H -, ^{13}C - und 6Li -NMR-Daten von **2**, aufgenommen in Lösung ($[D_8]Toluol$) und bei tiefer Temperatur ($-30^\circ C$) sind vereinbar mit der gleichen Struktur, die für **2** im Festkörper gefunden wurde. Außerdem läßt sich eine Molmasse von 587, welche durch Kryoskopie in Benzol bestimmt wurde, mit einem vierkernigen Aggregat (ber. 608) vereinbaren. Unterhalb $-10^\circ C$ zeigt das 1H -NMR-Spektrum von **2** vier Resonanzsignale für die zwei NMe_2 -Gruppen, zwei AB-Muster für die zwei CH_2N -Gruppen und zwei Resonanzsignale für die Methylsubstituenten, während das H_4 -Resonanzsignal ein Singlett ist. Diese Daten weisen auf das Fehlen einer Symmetrieebene senkrecht zu der Ebene des Arylrings, welche $C(Benzyl)-C_4$ enthält, ebenso wie auf das Fehlen einer Symmetrieebene, die den Arylring enthält, hin. Dementsprechend sind die CH_2NMe_2 -Substituenten diastereotop, genauso wie die Methylgruppen in jeder NMe_2 -Einheit. Diese Diastereotopie zeigt auch, daß bei dieser Temperatur die N-Li-Koordination auf der NMR-Zeitskala nicht fluktuierend ist. Ähnliche Schlußfolgerungen können aus den ^{13}C -NMR-Daten eines bei $-20^\circ C$ gemessenen Spektrums gezogen werden. Darüber hinaus weist das 6Li -NMR-Spektrum bei $-20^\circ C$ zwei deutlich unterschiedliche Resonanzsignale bei $\delta = 1.36$ und 1.44 im Intensitätsverhältnis 1:1 auf, ein Hinweis auf das Vorliegen zweier magnetisch nicht äquivalenter Lithiumatome im Li_4 -Tetraeder (die zwei Benzyliganden und die zwei Butylgruppen sind wegen der zweizähligen Symmetrieebene enantiotop).

Bei höheren Temperaturen ($20^\circ C$) kommt auf der NMR-Zeitskala ein Prozeß zum Tragen, der eine virtuelle Symmetrieebene senkrecht zur Ebene des Arylrings erzeugt; im 1H -NMR-Spektrum gibt es nur ein AB-Muster, zwei NMe -Resonanzsignale und ein $Ar-CH_3$ -Resonanzsignal. Eine mögliche Erklärung dafür könnte ein Prozeß sein, in dem die koordinierenden Stickstoffatome paarweise ausgetauscht werden. Schließlich gibt es bei höheren Temperaturen auch eine Koaleszenz des AB-Musters, auch die zwei NMe -Resonanzsignale koaleszieren zu einer einzigen Linie, während im 6Li -NMR-Spektrum ein einziges Resonanzsignal darauf hinweist, daß die Li-Atome alle äquivalent geworden sind. Diese Beobachtungen sind wahrscheinlich das Ergebnis eines Prozesses, in dem die organischen Gruppen schnell über die Li_3 -Flächen des Li_4 -Tetraeders austauschen (in einem alternativen Prozeß wäre ein Interaggregataustausch denkbar). Ähnliche Prozesse wurden für andere vierkernige Organolithiumverbindungen, in denen die organischen Gruppen einen Heteroatoms substituenten enthalten, vorgeschlagen^[16,17].

Wir haben einen möglichen Mechanismus für die Heteroatom-unterstützte Lithiierung von substituierten N,N -Dimethylbenzylaminen mit $nBuLi$ postuliert, bei dem sukzessive die

n -Butylgruppen auf den Li_3 -Flächen des solvatisierten $Li_4(nBu)_4$ -Aggregats ersetzt werden. Der erste Schritt sollte die Verankerung des Substrats über sein Heteroatom an das Lithiumatom an einer Spitze des Li_4 -Tetraeders sein^[20]. Anhand chemischer Befunde wurde $Li_4(nBu)_2(C_6H_4CH_2-2-NMe_2)_2$ als stabile Zwischenstufe bei der Lithiierung von $C_6H_5CH_2-NMe_2$ mit $nBuLi$ vorgeschlagen^[21,22]. Die Isolierung von **2** liefert einen zusätzlichen Beweis für den zuvor beschriebenen Mechanismus. Es ist offensichtlich, daß, in Konsequenz, die Umwandlung von **2** nach **3** viel langsamer verläuft als die von **1** nach **2**, da die Weiterreaktion nach **2** die Spaltung der intramolekularen Li-N-Koordination erfordert, um das Substrat zu verankern.

Diese Überlegung weist den Weg für eine rationale Konstruktion gemischter Organolithiumcluster über ein Ligandendesign der organischen Gruppen, d. h. die zwei benzyllischen Diaminonanionen in **2** stabilisieren ein dikationisches Li_4 -Tetraeder $[(C\dot{N}_2)_2Li_4]^{2+}$, welches zwei einzählige Anionen R^- binden kann. Die selektive Synthese von $(C\dot{N}_2)_2Li_4X_2$ -Aggregaten (siehe Schema 1 und *Experimentelles*) mit $X = nBu$ (**2**) oder p -Tolyl (**5**) oder einem Halogenid (**6**) ist der Beweis für diese Überlegung. Neuere Beispiele für dieses aufregende Gebiet der Organolithiumchemie sind selektive Synthesen von RLi_2X -Aggregaten, in denen R eine fünfzählige, monoanionische organische Gruppe CN_2N' ist^[23].

Es liegt auf der Hand, daß wegen der Anwesenheit zweier verschiedener organischer Gruppen in **2**, diese Verbindung als Ausgangsmaterial für weitere metallorganische Verbindungen nicht so gut geeignet ist; es wurde bereits gezeigt, daß dessen Reaktion mit Me_3SiCl zwei Produkte ergibt. Zur Synthese von Organometallverbindungen, die den dreizähligen, monoanionischen Liganden [1,3-Bis(dimethylaminomethyl)-4,6-dimethylphenyl]methyl enthalten, scheint die Verbindung **6** (die man als lösliche Modifikation von **3** betrachten kann) besser geeignet zu sein. Dieses wird das Thema einer in Kürze erscheinenden Studie sein.

Experimentelles

2: Eine Lösung von $1.6\text{ M } nBuLi$ (25.6 mmol) in Hexan (16 mL) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung (30 mL) von 1,3-Bis(dimethylamino)methyl-2,4,6-trimethylbenzol **1** [24] in Hexan gegeben. Nach 1 h wurde die klare gelbe Lösung auf ca. 20 mL eingengt. Nach 2 h bildeten sich blaßgelbe Kristalle, welche durch Zentrifugieren isoliert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden, was 2.56 g **2** (70% Ausbeute) ergab. Die relevanten 1H - und ^{13}C -NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt [26]. Die Reaktion von **2** mit Me_3SiCl ergab nach 1H -, ^{13}C - und GC-MS-Analyse **4** und $BuMe_2Si$ im Molverhältnis 1:1.

3: Eine Lösung von $1.5\text{ M } tBuLi$ (9.3 mmol) in Pentan (6.2 mL) wurde bei $-50^\circ C$ zu einer Lösung (20 mL) von **1** in Pentan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt; dabei bildete sich ein gelber Festkörper. Dieser wurde durch Zentrifugieren isoliert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet, was 1.92 g **3** (87% Ausbeute) ergab. Die Reaktion einer Suspension von **3** mit D_2O ergab nach 1H - und ^{13}C -NMR und GC-MS-Analyse ausschließlich 1,3-Bis(dimethylamino)methyl-4,6-dimethyl-2-monodeuteriomethylbenzol. Die Reaktion einer Suspension von **3** mit Me_3SiCl ergab ausschließlich **4**.

Die Reaktion einer Suspension von **3** in Benzol oder Diethylether mit $nBuLi$, 4-MePhLi oder LiF in einem Molverhältnis von 1:1 ergab **2**, **5** bzw. **6**. Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Relevante 1H - und ^{13}C -NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt [26].

Eingegangen am 23. Juli 1994 [Z 7164]

Stichworte: Chelatliganden · Lithiumverbindungen · Metallierung

[1] G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681.

[2] G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1155.

[3] A. de Koster, J. A. Kanters, A. L. Spek, A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, K. Vrieze, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, *41*, 893.

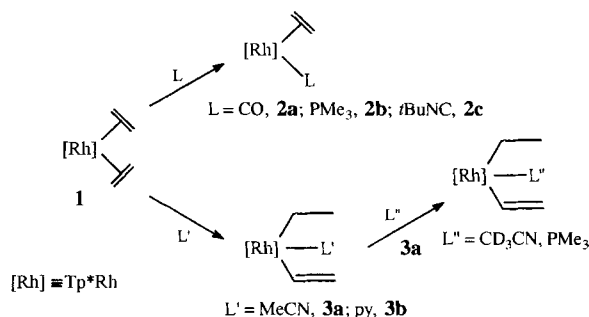
- [4] J. A. M. van Beek, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5010.
- [5] D. M. Grove, G. van Koten, A. H. M. Verschuren, *J. Mol. Catal.* **1988**, *45*, 169.
- [6] H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.* **1979**, *26*, 1.
- [7] J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 150.
- [8] Nach dieser Überlegung ist es offensichtlich, daß die Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten *n*BuLi **2** in quantitativer Ausbeute ergeben würde (siehe *Experimentelles*).
- [9] Röntgenstrukturdaten von **2**: $C_{38}H_{68}Li_4N_4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.8476(7)$, $b = 16.5638(11)$, $c = 22.3064(12)$ Å, $\beta = 101.525(5)^\circ$, $V = 3927.1(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.030$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.5$ cm⁻¹, $Z = 4$, 8946 unabhängige Reflexe ($1.5 < \theta < 27.4$), 3800 mit $F_0 > 4.0\sigma(F_0)$. Enraf-Nonius-CAD4T-Diffraktometer mit rotierender Anode, graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71037$ Å, $T = -123^\circ\text{C}$. Lösung durch Direkte Methoden (SHELXS86), Verfeinerung für F^2 mit SHELXL-93, konvergiert bei R_1 (wR_2) = 0.088 (0.242), $w = 1/(\sigma^2(F_o) + (0.1124P)^2)$ für 416 verfeinerte Parameter (anisotrope Temperaturfaktoren für Nichtwasserstoffatome). Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell eingesetzt (C-H = 0.98 Å). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] Die zwei Benzyl- und die zwei Butylgruppen sind kristallographisch nicht äquivalent, Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich etwas, aber nicht signifikant.
- [11] S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1150.
- [12] M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1985**, *4*, 2117.
- [13] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2303.
- [14] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543.
- [15] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501.
- [16] G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 1.
- [17] J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, M. Konijn, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5490.
- [18] H. Köster, D. Thoenes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 1.
- [19] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5320.
- [20] Die unter kinetischer Kontrolle gebildeten Zwischenstufen sind eher kleinere Aggregate. Die vierkernigen Lithiumaggregate sind die thermodynamisch stabilste Spezies.
- [21] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 569.
- [22] In dem hier vorliegenden benzyllischen Diaminchelat ist jedoch das $\text{Li}_4\text{Bu}_2(\text{C}\equiv\text{N})_2$ -Aggregat zusätzlich stabilisiert, da die zwei $\text{C}\equiv\text{N}_2$ -Gruppen effektiv die vier Li-Atome überdachen und einen weiteren Angriff durch den freien benzyllischen Diaminliganden verhindern.
- [23] I. C. M. Wehman-Ooyevaar, G. M. Kapteijn, D. M. Grove, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, C1. $\text{CN}_2\text{N}_2 = [\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\cdot 2,6]^-$.
- [24] In nahezu quantitativer Ausbeute durch Reaktion von 1,3-Bis(brom)methyl-2,4,6-trimethylbenzol [**25**] mit vier Äquivalenten Me_2NH erhalten. Charakterisiert durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie GC-MS.
- [25] A. W. van der Made, R. H. van der Made, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1262.
- [26] Ausführliche ¹H-, ¹³C- und ⁶Li-NMR-Daten sind auf Anfrage von den Autoren zu erhalten.

Einfache inter- und intramolekulare C-H-Aktivierung mit Tp^* -Rh-Komplexen: Rh^{I} - oder Rh^{III} -Zwischenstufen?*

Pedro J. Pérez, Manuel L. Poveda und Ernesto Carmona*

An den meisten C-H-Aktivierungen von Arenen durch Rh- oder Ir-Komplexe mit Cyclopentadienyl- oder ähnlichen Liganden sind niedervalente, elektronenreiche Rh^{I} - bzw. Ir^{I} -Zentren als reaktive Zwischenstufen beteiligt^[1, 2]. Jüngere Arbeiten aus unserer Gruppe^[3] und aus der von Bergman^[4] haben gezeigt, daß stärker elektrophile Ir^{III} -Verbindungen zur C-H-Aktivierung unter sehr milden Bedingungen fähig sind. Wie in einem Beispiel von Graham et al.^[5] führte auch in unserem Fall die Verwendung des harten N-Donorliganden Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydroborat (Tp^*), der zudem für das Erzwingen sechsfacher Koordination bekannt ist^[6], zu einer Stabilisierung der Ir^{III} -Oxidationsstufe; zudem ist er beispielsweise auch die Triebkraft für die Umlagerung von $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in das thermodynamisch stabilere Hydrido(vinyl)- Ir^{III} -Isomer $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ^[7]. Wir haben nun den analogen Rh-Komplex $[\text{Tp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ **1** synthetisiert und berichten über erste Untersuchungen, die interessante und unerwartete Reaktivitäten bei der thermischen C-H-Aktivierung ergaben.

In Analogie zu Trofimenkos Synthese des unsubstituierten Tp -Analogons^[8] kann der Komplex **1** durch Reaktion von KTp^* mit $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ in einer Ausbeute von ca. 70 % erhalten werden. In Lösung ist **1** ein konformativ sehr bewegliches Molekül mit einem interessanten Verhalten gegenüber Lewis-Basen: Setzt man **1** in Benzol bei 20°C mit den weichen Donoren CO, PMe_3 oder *t*BuNC um, so führt dies zu einem schnellen Austritt eines der beiden C_2H_4 -Liganden und zur Bildung der Addukte **2** (Schema 1)^[9]. Dagegen erhält man unter denselben Reaktionsbedingungen mit den härteren N-Basen MeCN und Pyridin (py) die Rh^{III} -Komplexe **3** mit einem Ethyl- und einem Vinyl-Liganden, die aus den ursprünglichen Ethylenliganden ge-



Schema 1. Reaktionen von **1** mit Lewis-Basen.

[*] Prof. Dr. E. Carmona, Dr. M. L. Poveda

Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia de Materiales
Universidad de Sevilla-Consejo Superior de Investigaciones Científicas
E-41071 Sevilla (Spanien)

Dr. P. J. Pérez

Departamento de Química y Ciencias de los Materiales
Universidad de Huelva, Spanien

[**] Diese Arbeit wurde durch die Dirección General de Investigación Científica y Técnica, die Junta de Andalucía und die Europäische Union (ERB4050PL920650) gefördert. Wir danken Dr. M. A. Esteruelas (Universidad de Zaragoza, Spanien) für die Bereitstellung der GC/MS-Einrichtung sowie der Universidad de Sevilla für die NMR- und Analytik-Unterstützung. Die Verbindungen **1** und **2b** wurden erstmals von Dr. M. C. Nicasio bzw. Dr. S. Taboada synthetisiert. $\text{Tp}^* = \text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2)_3$.