

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 Calixarene-Wirte wurden in Form der entsprechenden Salze ($\text{Na}_8\text{-}2$ und $\text{Na}_6\text{-}3$) 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-Arbeitselektroden 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 HClO_4 -Lösung überprüft. Gewöhnlich wurde ein flaches Untergundrauschen 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-Arbeitselektrode in eine 1.0 M HClO_4 -Lösung getaucht (Zellvolumen 10 mL). Für die Bindungsstudien wurden die Wirtmoleküle in diese Lösung durch Zugabe von Mikroliteriquoten aus geeigneten Stammlösungen mit einer Spritze eingebracht.

Ein 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. Muisce, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4301; b) *Langmuir* **1991**, *7*, 1192; c) K. Uoasaki, 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 Hexaaanionen 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. C. Cárdenas, 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 $\text{Li}_4\text{R}_2\text{nBu}_2$ während der Heteroatom-unterstützten Lithiierung von 1,3-Bis-(dimethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol ($\text{R} = 2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2-3,5-\text{Me}_2\text{C}_6\text{HCH}_2$)

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 dreizähnigen, 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.

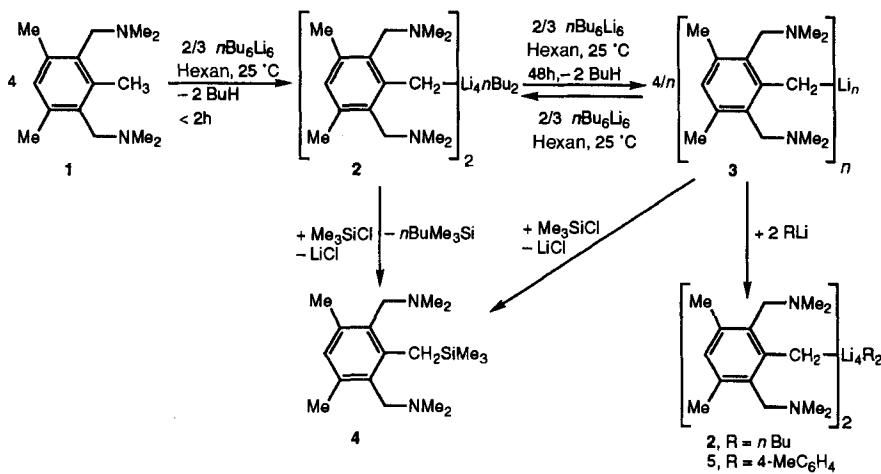
Zur Feinabstimmung der Metallumgebung untersuchten wir die Eigenschaften von Verbindungen, in denen die zwei Chelat-Fünfringe zu Sechsringen mit einer gemeinsamen M-C-C-Einheit erweitert sind. Da bei der Heteroatom-unterstützten Lithiierung – besonders wenn das Heteroatom aus einer tertiären Aminogruppe stammt – hochreine Produkte in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden können und sich diese Synthesestrategie 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 lithierter 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 D_2O führt, wie ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie ergaben (siehe *Experimentelles*) in beiden Fällen ausschließlich zum α -Mono-deuteriobenzylidervat, ein Hinweis auf eine quantitative, regioselektive Lithiierung an der 2-Methylgruppe. Dies wird weiterhin durch die alleinige Bildung des α -Trimethylsilylbenzylidervats **4** bei der Reaktion von sowohl **2** als auch **3** mit Me_3SiCl (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 Me_3SiCl das α -Trimethylsilylbenzylderivat und $n\text{BuMe}_3\text{Si}$ im Molverhältnis 1:1, die gleiche Reaktion mit **3** ergab dagegen nur Spuren (<1%) von $n\text{BuMe}_3\text{Si}$.

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 $n\text{BuLi}$ selektiv **2** zurückbildete.

Die Röntgenstrukturanalyse von **2** zeigt eine Gesamtanordnung, die auf einem zentralen, nahezu regelmäßigen Li_4 -Tetraeder basiert^[9]. An zwei der vier Li_3 -Flächen sind über das Benzylkohlenstoffatom (C-Li 2.319(7) Å, Mittelwert) durch Vier-Zentren-Zwei-Elektronen(4Z-2E)-Wechselwirkungen die zwei anionischen, dreizähnigen Liganden (CN_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 Li_3 -Flächen des Li_4 -Tetraeders gebun-

den. Ebenfalls über 4Z-2E-Wechselwirkungen sind die zwei Butylgruppen über das α -Kohlenstoffatom (C-Li 2.215(7) Å, Mittelwert) an die zwei anderen Li_3 -Flächen des Li_4 -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 dreizähnigen anionischen Liganden können auf zwei Arten über den Flächen des Li_4 -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 Li_3 -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 Wechselwir-

kung 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

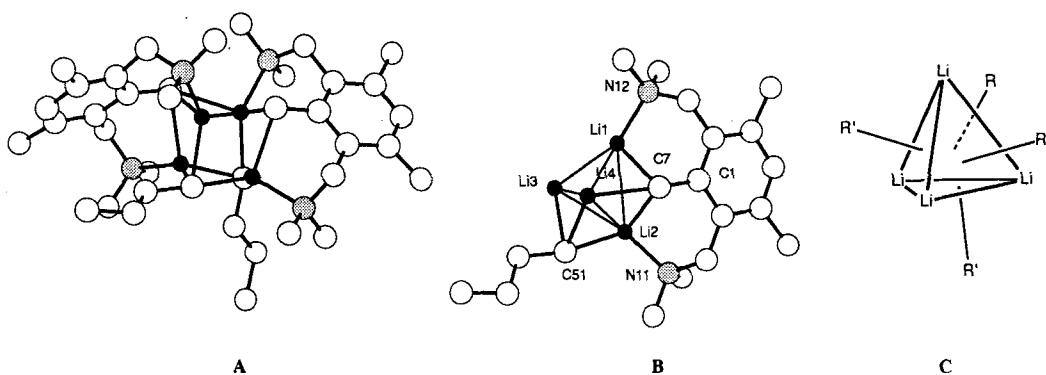


Abb. 1. A: Gesamtansicht der Struktur von **2** im Kristall; B: Teilstruktur von **2** (einer der benzylischen Liganden und eine der Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen) mit der verwendeten Numerierung; C: Schematische Darstellung, die die Orientierung der zwei verschiedenen Gruppen R (CN_2^-) und R'($n\text{Bu}$) über dem Li_4 -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-Li4 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 ^{13}C -NMR-Daten für [D]-**1**, **2**, **4**, **5** und **6** (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$).

Verb.	T [°C]	3,5-ArMe ₂	$\delta(^1\text{H})$		3,5-ArMe ₂	NMe ₂	$\delta(^{13}\text{C})$	
			CH ₂ N	ArCH ₂ X			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] $^2J(\text{HH}) = 12$ Hz. [b] X = Li, die Linienbreite von 80 Hz entspricht, wegen der Kopplung von drei Lithiumatomen mit einem Kohlenstoffatom, einem Mittelwert für $^1J(^{13}\text{C}^7\text{Li})$ von etwa 9 Hz. [c] X = D, $^1J(\text{CD}) = 19$ Hz. [d] X = SiMe_3 .

ergaben, daß aggregierte Benzyllithiumverbindungen für gewöhnlich planare Benzylliganden aufweisen, wobei sowohl das Benzyl-C_z-Atom als auch das aromatische C(*ipso*)-Atom mit Lithium wechselwirken, wie bei $[\text{PhCH}_2\text{Li}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})_2]_n$ ^[11] und $[\text{PhCH}_2\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_n$ ^[12]. Nur in monomerem $[\text{PhCH}_2\text{Li}(\text{tmeda})(\text{thf})]$ (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylenthylendiamin)^[13] und $[\text{PhCH}(\text{SPh})\text{Li}(\text{thf})]_3$ ^[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 Li₃-Fläche des Lithium-Tetraeders gebunden, während die vierte Koordinationsstelle jedes Lithiumatoms entweder von einem intramolekularen koordinierenden Substituenten (d. h. einem Solvensmolekül in definierter Lage^[16, 17]) oder einem zusätzlichen Donormolekül besetzt wird^[18, 19].

Die ¹H-, ¹³C- und ⁶Li-NMR-Daten von **2**, aufgenommen in Lösung ($[\text{D}_6]$ Toluol) und bei tiefer Temperatur (-30°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°C zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **2** vier Resonanzsignale für die zwei NMe₂-Gruppen, zwei AB-Muster für die zwei CH₂N-Gruppen und zwei Resonanzsignale für die Methylsubstituenten, während das H4-Resonanzsignal ein Singlett ist. Diese Daten weisen auf das Fehlen einer Symmetrieebene senkrecht zu der Ebene des Arylrings, welche C(Benzyl)-C4 enthält, ebenso wie auf das Fehlen einer Symmetrieebene, die den Arylring enthält, hin. Dementsprechend sind die CH₂NMe₂-Substituenten diastereotop, genauso wie die Methylgruppen in jeder NMe₂-Einheit. Diese Diastereotropie zeigt auch, daß bei dieser Temperatur die N-Li-Koordination auf der NMR-Zeitskala nicht fluktuiert ist. Ähnliche Schlußfolgerungen können aus den ¹³C-NMR-Daten eines bei -20°C gemessenen Spektrums gezogen werden. Darüber hinaus weist das ⁶Li-NMR-Spektrum bei -20°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 Li₄-Tetraeder (die zwei Benzylliganden und die zwei Butylgruppen sind wegen der zweizähligen Symmetriearchse enantiotop).

Bei höheren Temperaturen (20°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-CH₃-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 Li₃-Flächen des Li₄-Tetraeders austauschen (in einem alternativen Prozeß wäre ein Interaggregataustausch denkbar). Ähnliche Prozesse wurden für andere vierkernige Organolithiumverbindungen, in denen die organischen Gruppen einen Heteroatomsubstituenten enthalten, vorgeschlagen^[16, 17].

Wir haben einen möglichen Mechanismus für die Heteroatom-unterstützte Lithierung von substituierten *N,N*-Dimethylbenzylaminen mit *n*BuLi postuliert, bei dem sukzessive die

n-Butylgruppen auf den Li₃-Flächen des solvatisierten Li₄(*n*Bu)₄-Aggregats ersetzt werden. Der erste Schritt sollte die Verankerung des Substrats über sein Heteroatom an das Lithiumatom an einer Spitze des Li₄-Tetraeders sein^[20]. Anhand chemischer Befunde wurde Li₄(*n*Bu)₂(C₆H₄CH₂-2-NMe₂)₂ als stabile Zwischenstufe bei der Lithierung von C₆H₃CH₂-NMe₂ mit *n*BuLi 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 benzylischen Diamin-anionen in **2** stabilisieren ein dikanionisches Li₄-Tetraeder $[(\text{C}_2\text{N}_2)_2\text{Li}_4]^{2+}$, welches zwei einzähnige Anionen R⁻ binden kann. Die selektive Synthese von $(\text{C}_2\text{N}_2)_2\text{Li}_4\text{X}_2$ -Aggregaten (siehe Schema 1 und *Experimentelles*) mit X = *n*Bu (**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 RLi₂X-Aggregaten, in denen R eine fünfzählige, monoanionische organische Gruppe CN₂N₂⁻ 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 Me₃SiCl zwei Produkte ergibt. Zur Synthese von Organometallverbindungen, die den dreizähnigen, monoanionischen Liganden [1,3-Bis(dimethylaminomethyl)-4,6-dimethyl-phenyl]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 M *n*BuLi (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 eingeeigt. Nach 2 h bildeten sich blaßgelbe Kristalle, welche durch Zentrifugieren isoliert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet, was 2.56 g **2** (70 % Ausbeute) ergab. Die relevanten ¹H- und ¹³C-NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt [26]. Die Reaktion von **2** mit Me₃SiCl ergab nach ¹H-, ¹³C- und GC-MS-Analyse **4** und BuMe₂Si im Molverhältnis 1:1.

3: Eine Lösung von 1.5 M *n*BuLi (9.3 mmol) in Pentan (6.2 mL) wurde bei -50°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 D₂O ergab nach ¹H- und ¹³C-NMR und GC-MS-Analyse ausschließlich 1,3-Bis(dimethylamino)methyl-4,6-dimethyl-2-monodeuteriomethylbenzol. Die Reaktion einer Suspension von **3** mit Me₃SiCl ergab ausschließlich **4**.

Die Reaktion einer Suspension von **3** in Benzol oder Diethylether mit *n*BuLi, 4-MePhLi oder Li*i* in einem Molverhältnis von 1:1 ergab **2**, **5** bzw. **6**. Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Relevante ¹H- und ¹³C-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.

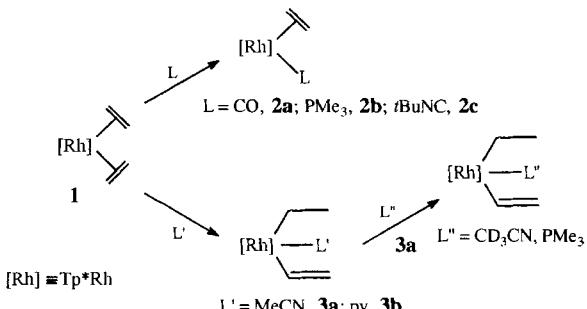
- [4] J. A. M. van Beek, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5010.
- [5] D. M. Grove, G. van Koten, A. H. M. Verschuren, *J. Mol. Catal.* **1988**, *45*, 169.
- [6] H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.* **1979**, *26*, 1.
- [7] J. T. B. H. Jastrzebski, 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**: $C_{38}H_{68}Li_2N_4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.8476(7)$ Å, $b = 16.5638(11)$ Å, $c = 22.3064(12)$ Å, $\beta = 101.525(5)^\circ$, $V = 3927.1(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.030 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.5 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 4$, 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 MoK α -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), $w = 1/(\sigma^2(F_0) + (0.1124P)^2)$ 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 benzylischen Diaminochelat ist jedoch das $Li_4Bu_2(CN_2)_2$ -Aggregat zusätzlich stabilisiert, da die zwei CN_2 -Gruppen effektiv die vier Li-Atome überdachen und einen weiteren Angriff durch den freien benzylischen 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. $CN_2N_2^+ = [C_6H_3(CH_2N(Me)CH_2CH_2NMe_2)_2-2,6]^-$.
- [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 ^{13}C -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 -, ^{13}C - 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 $[Tp^*Ir(C_2H_4)_2]$ in das thermodynamisch stabilere Hydrido(vinyl)- Ir^{III-} -Isomer $[Tp^*Ir(H)-(CH=CH_2)(C_2H_4)]^{17}$. Wir haben nun den analogen Rh-Komplex $[Tp^*Rh(C_2H_4)_2]$ **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 $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$ 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 , PM_3 oder $tBuNC$ 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 Vinylliganden, 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. $Tp^* = HB(3,5\text{-Me}_2C_3N_2H_2)$.