

- Dimensional NMR Spectroscopy* (Hrsg.: W. R. Croasmun, R. M. K. Carlson), VCH Publishers, New York, 1994.
- [2] A. Pardi, M. Billeter, K. Wüthrich, *J. Mol. Biol.* **1984**, *180*, 741–751.
- [3] a) J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4546–4553; b) S. Macura, Y. Huang, D. Suter, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1981**, *43*, 259–281.
- [4] a) L. Braunschweiler, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1983**, *53*, 521–528; b) A. Bax, D. G. Davis, *ibid.* **1985**, *65*, 355–360; c) S. J. Glaser, J. J. Quant in *Advances in Magnetic and Optical Resonance*, Vol. 19 (Hrsg.: W. Warren), Academic Press, San Diego, 1996, S. 59–252.
- [5] a) U. Piantini, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6800–6801; b) M. Rance, O. W. Sørensen, G. Bodenhausen, G. Wagner, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1983**, *117*, 479–485.
- [6] a) D. Neuhaus, G. Wagner, M. Vasak, J. H. R. Kägi, K. Wüthrich, *Eur. J. Biochem.* **1985**, *151*, 257–273; b) M. Eberstadt, G. Gemmecker, D. F. Mierke, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1813–1838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1671–1695.
- [7] a) H. Oschkinat, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **1984**, *60*, 164–169; b) H. Kessler, S. Seip in Lit.^[1e], S. 619–654.
- [8] a) J. Titman, J. Keeler, *J. Magn. Reson.* **1990**, *89*, 640–646; b) P. Huber, C. Zwahlen, S. J. F. Vincent, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson. A* **1993**, *103*, 118–121.
- [9] R. Brüschweiler, C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1988**, *78*, 178–185.
- [10] J. Quant, T. Prasch, S. Ihringer, S. J. Glaser, *J. Magn. Reson. B* **1995**, *106*, 116–121.
- [11] a) C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6394–6396; b) C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 6837–6852; c) C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1987**, *75*, 474–492.
- [12] L. Emsley, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* **1992**, *97*, 135–148.
- [13] T. L. Hwang, A. J. Shaka, *J. Magn. Reson. A* **1995**, *112*, 275–279.
- [14] D. Marion, K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1983**, *113*, 967–974.

Stabilitäten supramolekularer wasserstoff-verbrückter Komplexe mit unterschiedlicher Zahl von Einfachbindungen – ein Versuch zur Quantifizierung eines Dogmas der Wirt-Gast-Chemie**

Frank Eblinger und Hans-Jörg Schneider*

Eine optimale Präorganisation bei der molekularen Erkennung erfordert eine optimale geometrische Passung zwischen komplementär und konvergierend angeordneten Bindungszentren A(H), A'(G), B(H) und B'(G) der Wirt- und Gastmoleküle H bzw. G.^[1] Wenn die Bindungszentren A, B etc. sowie A', B' etc. innerhalb eines Wirt- oder Gastmoleküls ganz oder teilweise durch Einfachbindungen verknüpft sind, kann dies aus Enthalpiegründen oder im Hinblick auf die Spannungsenergie nachteilig sein, falls zur Passung z. B. ein

[*] Prof. Dr. H.-J. Schneider, Dipl.-Chem. F. Eblinger
FR 11.2 Organische Chemie der Universität des Saarlandes
D-66041 Saarbrücken
Fax: (+49) 681-302-4105
E-mail: CH12hs@RZ.UNI-SB.DE

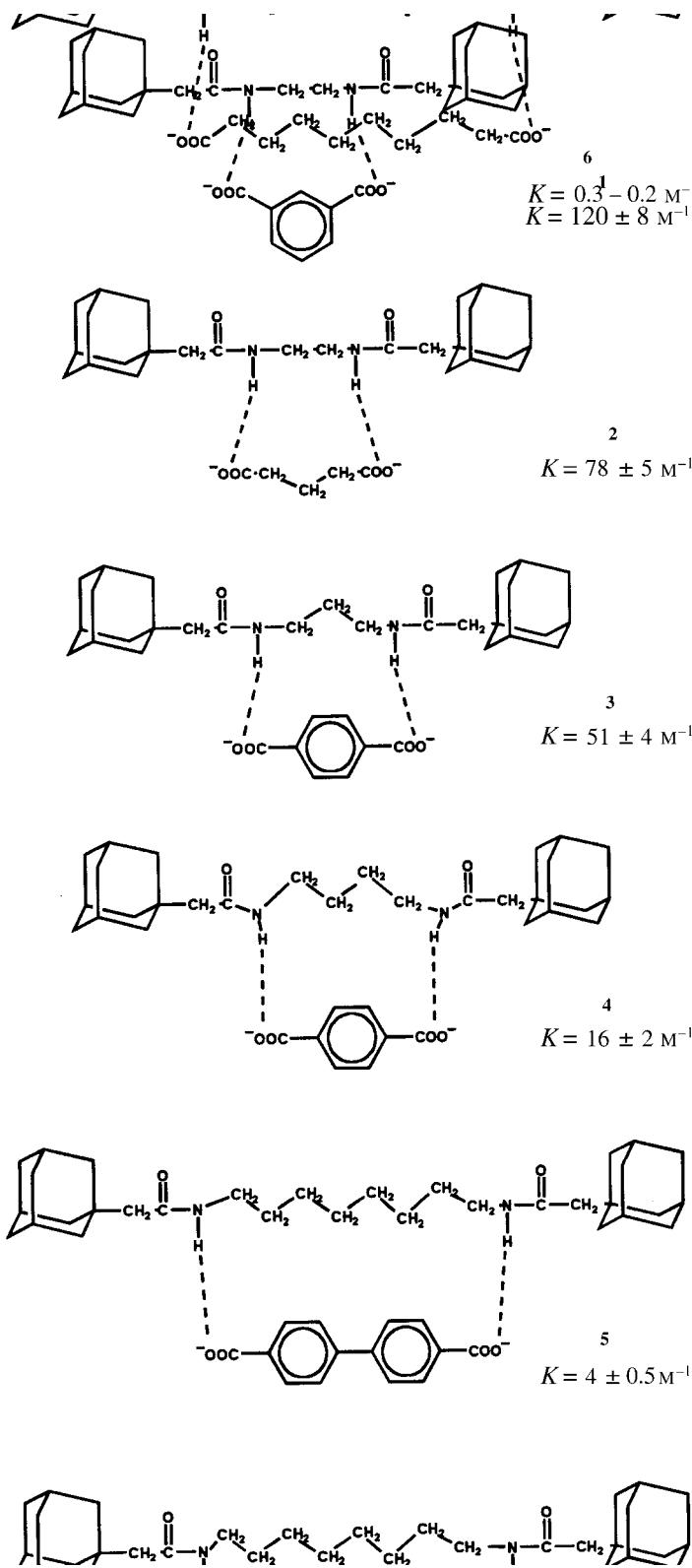
[**] Supramolekulare Chemie, 76. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. A. Yatsimirski, UNAM Mexico, für Literaturhinweise und fruchtbare Diskussionen. – 75. Mitteilung: A. Roigk, R. Hettich, H.-J. Schneider, *Inorg. Chem.* **1998**, im Druck.

transoides Fragment in eine *gauche*-Konformation übergehen muß. Gleichzeitig kann das Vorhandensein von Einfachbindungen, um die eine Rotation möglich ist, zu einem Verlust an Freiheitsgraden bei der Komplexbildung führen; dies wird allgemein als wesentlicher Nachteil offenkettiger im Vergleich zu makrocyclischen Rezeptoren angesehen. Die systematische Analyse von Komplexierungsenergien bei Verwendung von Kronenethern und entsprechenden offenkettigen Oligoethylenglycolethern ergibt jedoch, daß die Bindung durch den Makrocyclus zu einem wesentlichen Teil auch auf Enthalpievorteilen beruht.^[2]

Entropische Nachteile bei der Bildung zwischenmolekularer Bindungen gehören zu den häufig genannten Problemen bei der molekularen Erkennung und sind gleichzeitig die bisher am wenigsten vorhersagbaren Faktoren. Die systematische Analyse von Freien Assoziationsenthalpien (ΔG_{ass}) zahlreicher supramolekularer Assoziate ergab bisher, daß Bindungen, um die frei gedreht werden kann, wenig Einfluß haben; daher sind die $\Delta\Delta G_{\text{ass}}$ -Inkremeante auch weitgehend additiv.^[3] Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die meisten der untersuchten Wirt- und Gastverbindungen relativ wenige solcher Bindungen enthielten. Dies gilt auch für die wenigen bisher untersuchten Verbindungen mit intramolekularen nichtkovalenten Wechselwirkungen, bei denen auch nur geringfügig verstärkte Wechselwirkungen durch Versteifung der Molekülgerüste gefunden wurden.^[4] In der Gasphase erwartet man rotatorische Beiträge von $\Delta S_{\text{rot}} = 13 - 21 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pro Einfachbindung.^[5, 6] Für den Fall eines vollständigen Einfrierens der Rotation, was nur bei der Bildung einer kovalenten Bindung zu erwarten ist,^[6] wird der Verlust der entsprechenden Freien Enthalpie bei Raumtemperatur auf $\Delta\Delta G_{\text{rot}} = 3.9 - 6.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ geschätzt. Williams et al. haben hierfür einen Wert zwischen 2 und 6 kJ mol^{-1} vorgeschlagen.^[7]

Unglücklicherweise ergeben diese Zahlen eine Unsicherheit der Vorhersage, welche bei Anwesenheit von z.B. nur zwei drehbaren Bindungen^[8] in Wirt und Gast zu Unterschieden in der Assoziationskonstante K zwischen 2 und 11 M^{-1} führt. In Anbetracht dessen erscheint es überfällig, experimentell gesicherte Werte für die Änderung der Freien Assoziationsenthalpien (ΔG_{ass}) durch das Vorhandensein von Bindungen mit freier Drehbarkeit in Wirt-Gast-Systemen zu ermitteln. Erstaunlicherweise gibt es bisher keine Untersuchung, bei der die Zahl von Einfachbindungen in supramolekularen Komplexen systematisch variiert wurde. Wir haben für diesen Zweck eine Serie von α, ω -Diamiden und α, ω -Dicarboxylaten als Wasserstoffbrückenbindungsdonoren^[9] bzw. -acceptoren^[10] gewählt, die als Tetrabutylammoniumsalze in Chloroform löslich sind. Zwischen diesen funktionellen Gruppen wurden Spacer unterschiedlicher Länge und Flexibilität eingebracht (Schema 1). Der Vorteil dieser Systeme besteht darin, daß Probleme durch Selbstassoziation und Salzeffekte minimiert werden können, ebenso bei Messungen in Chloroform Wechselwirkungen anderer Art als Wasserstoffbrücken.

Die zunächst hergestellten Amide langkettiger Fettsäuren waren nahezu unlöslich in Chloroform, vermutlich infolge dispersiver Wechselwirkungen zwischen den Fettsäureketten. Daher wurden aus Adamantylcarbonsäurechlorid und Di-



Schema 1. Strukturen und Assoziationskonstanten der Komplexe **1–6** in CDCl_3 bei 298 K.

aminen Amide hergestellt, die erwartungsgemäß wegen der großen und sphärischen Adamantylreste genügend chloroformlöslich waren. Verdünnungsexperimente in CDCl_3 mit diesen Amiden ergaben aus den chemischen Verschiebungen der NH-Protonen berechnete Selbstassoziationskonstanten $K < 30 \text{ M}^{-1}$, demzufolge die untersuchten Diamide im experimentell gewählten Konzentrationsbereich der NMR-Titrationen ($< 5 \times 10^{-3} \text{ M}$) selbst im ungünstigsten Fall zu $> 85\%$ als Monomere vorliegen. Die Bestimmung der Wirt-Gast-Assoziationskonstanten wurde wie beschrieben durchgeführt:^[11] aus ihnen ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung mit einem 1:1-Modell der Assoziation von H- und G-Monomer (z. B. Abb. 1). Die Spacer waren so gewählt, daß eine optimale

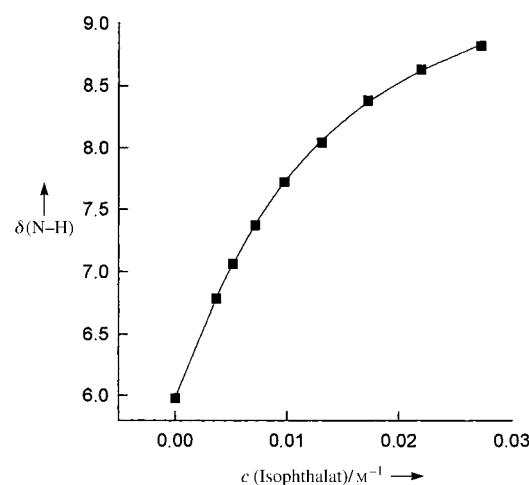


Abb. 1. Experimentelle (Punkte) und berechnete chemische Verschiebungen (Linie) der NH-Protonen bei der Titration von **1** in CDCl_3 .

räumliche Annäherung zwischen den funktionellen Gruppen ohne den Aufbau von Spannung möglich ist; dies wurde auch durch computergestützte Modellierung kontrolliert (Abb. 2). Alle Amidgruppen und auch die Alkylketten können bei der Komplexierung ihre transoide Konformation aufrechterhalten. Die NMR-Verschiebungen der NH-Protonen bei 100% Komplexierung (complexation induced shift, CIS), die durch nichtlineare Kurvenanpassung erhalten wurden, stimmten für die Komplexe untereinander ebenso weitgehend überein wie mit publizierten CIS-Werten für die Entschirmung dieser Protonen bei anderen Amidassoziaten.^[10a,c,e, 12]

Die gemessenen ΔG_{ass} -Werte (Tabelle 1) zeigen einen bemerkenswert geringen Abfall mit zunehmender Flexibilität der Spacer. So unterscheiden sich die Assoziationskonstanten der Komplexe **1** und **2** (Schema 1) nur um 10%, obwohl **2** zwei frei drehbare Bindungen mehr aufweist als **1**. Ähnlich kleine Unterschiede werden bei den anderen Assoziaten gefunden: Erst wenn die Zahl n der Einfachbindungen in Wirt und Gast jeweils 9, d. h. zusammen 18 beträgt (**6**), wird die Assoziationskonstante so klein, daß ihr Wert nicht mehr aus der nichtlinearen Anpassung, sondern nur noch durch Vergleich der NH-Verschiebungen abgeschätzt werden kann.

Der monotone Abfall der Freien Assoziationsenthalpien ΔG_{ass} von **1–6** erlaubt zum ersten Mal, zumindest einen Grenzwert für den durch das Vorhandensein von Einfachbindungen verursachten ΔG_{ass} -Verlust abzuschätzen. Ein

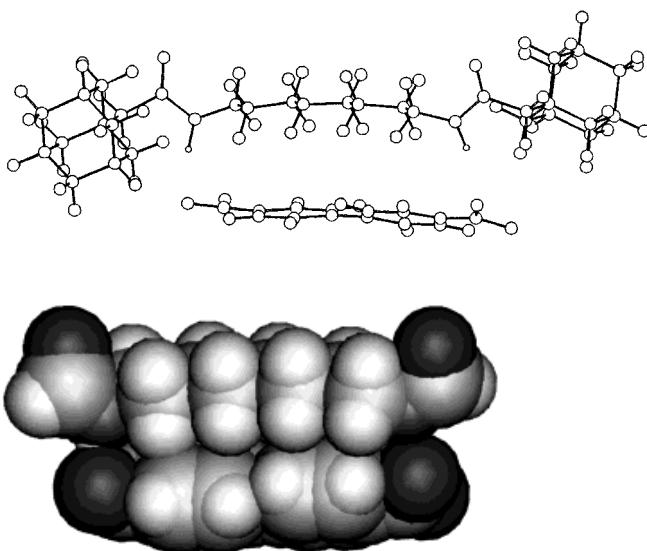


Abb. 2. Quanta/CHARMM-Struktur von **5**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Adamantylgruppen im raumerfüllenden Modell weggelassen.

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete Daten für die Komplexe **1–6**.

Komplex	$\Delta G_{\text{exp.}}$ [kJ mol ⁻¹] ($\pm 5\%$)	n	$\Delta G_{\text{ber.}}^{[a]}$ [kJ mol ⁻¹]	$\text{p}K_{\text{a}}^{[d]}$	$\Delta G_{\text{ber.}}^{[b]}$ [kJ mol ⁻¹]	CIS ($\pm 3\%$)
1	-11.9	3	-11.1	4.62	-11.9	3.9
2	-10.8	7	-7.1	5.41	-10.4	3.2
3	-9.7	4	-10.1	4.34	-9.3	3.1
4	-6.7	5	-9.1	4.34	-8.0	4.0
5	-3.4	9	-5.1	4.31	-2.6	3.9
6	+2.8–3.9 ^[c]	18	+3.7	5.54	+3.4	3.1–4.0 ^[c]

[a] $\Delta G_{\text{ber.}} = n \cdot 0.99 - 14.1$; $r = 0.941$. [b] $\Delta G_{\text{ber.}} = 6.14 + 1.31 \cdot n - 4.78 \cdot \text{p}K_{\text{a}}$. Auftragung: $\Delta G_{\text{ber.}} + 4.78 \cdot \text{p}K_{\text{a}} = 6.14 + 1.31 \cdot n$; $r = 0.995$. [c] Aus der NH-Verschiebung bei höchstmöglicher Konzentration sowie aus dem höchsten und dem niedrigsten CIS-Wert der übrigen Komplexierungen berechnet. [d] Aus der „Stability Constant Database“, *IUPAC and Academic Software*, 1993, Version 1.16.

nahezu linearer Zusammenhang (Korrelationskoeffizient $r = 0.941$, Steigung $m = 0.99$) zwischen ΔG_{ass} und der Zahl n dieser Bindungen weist auf einen gleichbleibenden additiven Beitrag einer frei drehbaren Bindung hin. Die zusätzliche Berücksichtigung der CO-NH-, Phenyl-CO- und Phenyl-Phenyl-Bindungen ändert die Korrelation ($r = 0.973$, $m = 1.15$) nicht erheblich. Die Berücksichtigung der unterschiedlichen Aciditäten der Carbonsäuren erfordert eine erweiterte Korrelation der Form $\Delta G_{\text{ass}} = s + m \cdot n + p \cdot \text{p}K_{\text{a}}$. Aus der entsprechenden Multiparameter-Anpassung erhält man $s = 6.14$, $m = 1.31$ und $p = -4.78$. Damit verbessert sich die Korrelation zwischen ΔG_{ass} und n erheblich ($r = 0.995$; Abb. 3). Die Steigung deutet mit $m = 1.31$ auf einen Beitrag einer frei drehbaren Bindung, welcher nahe den Steigungen ohne Berücksichtigung der Acidität ist, und zeigt deren relativ geringen Einfluß. Der Achsenabschnitt s liefert mit 6.14 einen Wert, der umgerechnet auf $\Delta \Delta G_{\text{ass}}$ ($\Delta \Delta G_{\text{ass}} = 6.14 - 4.78 \cdot \text{p}K_{\text{a}}$; mit entsprechenden $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werten) zu Assoziationsenergien zwischen -14.5 und -20.3 kJ mol⁻¹ führt, welche nahe bei typischen Werten für die Wechselwirkung von zwei

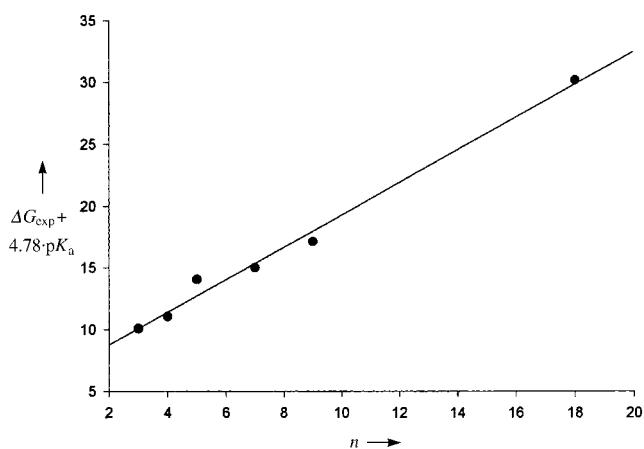


Abb. 3. Auftragung von $(\Delta G_{\text{exp.}} + 4.78 \cdot \text{p}K_{\text{a}})$ gegen die Zahl von Einfachbindungen mit freier Drehbarkeit (n). Regressionsanalyse: y -Achsenabschnitt 6.14; Steigung $m = 1.31$; Korrelationskoeffizient $r = 0.995$; Standardabweichung 0.8.

Carboxylaten mit Amid- oder amidähnlichen Gruppen in Chloroform liegen;^[10a,c,d] auch dies bestätigt die Richtigkeit der vorliegenden Analyse. Der damit erstmalig experimentell gesicherte Wert von 1.3 kJ mol⁻¹ für den durch das Vorhandensein einer Einfachbindung auftretenden ΔG -Verlust liegt deutlich unter den bisher vorgeschlagenen niedrigsten Werten von 2–6 kJ mol⁻¹.^[7]

Man könnte vermuten, daß der entropische Nachteil mit zunehmender Stärke der nichtkovalenten Bindung drastisch anwächst.^[6, 7] Tatsächlich nähern sich die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten unserer relativ schwachen Komplexe Werten von $k = 10^6$ s⁻¹, wenn man diffusionskontrollierte Assoziationsraten zugrundelegt. Damit würde die ebenfalls im Bereich von $k = 10^6$ s⁻¹ liegende Rotation^[14] auch durch die Dissoziation der Komplexe ermöglicht, zumal dazu nur eine der beiden nichtkovalenten Bindungen gelöst werden müßte; in diesem lockeren Assoziat wäre eine Rotation möglich.^[6, 7] Allerdings unterscheiden sich sogar weitaus stabilere Komplexe aus Ethyleniaminen und Übergangsmetallionen untereinander kaum: Die im Vergleich zu den Bindungskonstanten von **1–6** millionenfach höheren Bindungskonstanten der Komplexe mit **7** und **8** (Schema 2) ergeben trotz zusätzlicher Bindungen mit freier Drehbarkeit im Ligand **7** nahezu gleiche ΔG -Werte.^[15] Der bisher überschätzte, geringe Einfluß von Einfachbindungen in den Liganden auf die Komplexbildung kann auf der Kompensation zwischen Enthalpie- und Entropiebeiträgen beruhen, die für zahlreiche nichtkovalente Bindungen typisch zu sein scheinen.^[16]

Daß die Effizienz der molekularen Erkennung weniger als bisher angenommen durch das Vorhandensein von Bindungen mit freier Drehbarkeit beeinflußt wird, ist von offenkundiger Bedeutung für das rationale Design künstlicher Rezeptoren und Effektoren (wie Enzyminhibitoren oder DNA-Liganden). Die Notwendigkeit, die Zahl der Bindungen mit freier Drehbarkeit zu verringern, ist ein bisher kaum überprüftes Dogma der präparativen Wirt-Gast-Chemie. Da Einfachbindungen leichter zu einer induzierten Anpassung durch Konformationsänderungen ohne den Aufbau nennens-



	7	8
ΔG [kJ M ⁻¹]		ΔG [kJ M ⁻¹]
Ni ²⁺	43.6	Ni ²⁺ 45.0
Cu ²⁺	64.3	Cu ²⁺ 63.5

Schema 2. Freie Enthalpien der Assoziation von **7** und **8** mit Ni²⁺ und Cu²⁺. [15]

werter Spannungen führen, wird man häufig bessere Ergebnisse mit Wirtverbindungen begrenzter Mobilität erreichen. Wie groß die noch akzeptierbare Zahl von Einfachbindungen ist, hängt von der Stärke der nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen den komplementären funktionellen Gruppen ab, die entropische Nachteile auszugleichen vermag. Bemerkenswerterweise hat auch die Natur nahezu perfekte Systeme zur molekularen Erkennung auf der Grundlage linearer Peptide mit zahlreichen frei drehbaren Bindungen entwickelt.

Eingegangen am 12. September 1997 [Z10915]

Stichwörter: Adamantane • Diamide • Molekulare Erkennung • Wasserstoffbrücken • Wirt-Gast-Chemie

- [1] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1039.
- [2] Y. Inoue, G. W. Gokel, *Cation Binding by Macrocycles*, Marcel Dekker, New York, **1990**.
- [3] H.-J. Schneider, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 22, 227; H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1417; „Group contribution methods“ werden schon seit langem zur Abschätzung thermodynamischer Größen organischer Verbindungen benutzt: N. Cohen, S. W. Benson, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2419; I. M. Klotz, R. M. Rosenberg, *Chemical Thermodynamics*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1994**, Kap. 22.
- [4] G.-B. Liang, J. M. Desper, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 925.
- [5] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1967**.
- [6] a) M. I. Page, W. P. Jencks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1971**, 68, 1678; b) M. I. Page, *Chem. Soc. Rev.* **1973**, 2, 295; c) M. I. Page in *The Chemistry of Enzyme Action* (Hrsg.: M. I. Page), Elsevier, Amsterdam, **1984**, S. 1; d) W. P. Jencks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1978**, 78, 4046.
- [7] a) D. H. Williams, M. S. Searle, M. S. Westwell, V. Mackay, P. Groves, D. A. Beauregard, *Chemtracts: Org. Chem.* **1994**, 7, 133; b) M. S. Searle, D. H. Williams, U. Gerhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10697, zit. Lit.
- [8] Sogar in hohem Maße vororientierte Rezeptoren wie Rebeks Derivate der Kemp-Säure beinhalten zumindest zwei Bindungen mit freier Drehbarkeit: J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1990**, 102, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 245.
- [9] J. D. Joesten, L. J. Schaad, *Hydrogen Bonding*, Marcel Dekker, New York, **1974**; G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1994**.
- [10] Siehe: a) J. S. Albert, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7363; b) B. C. Hamann, N. R. Branda, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1993**, 34, 6837; c) E. Fan, S. A. van Arman, S. Kincaid, A. D. Hamilton, *J. Am.*

Chem. Soc. **1993**, 115, 369; d) C. Vincent, S. C. Hirst, F. Garcia-Tellado, A. D. Hamilton, *ibid.* **1991**, 113, 5466; e) T. R. Kelly, M. H. Kim, *ibid.* **1994**, 116, 7072.

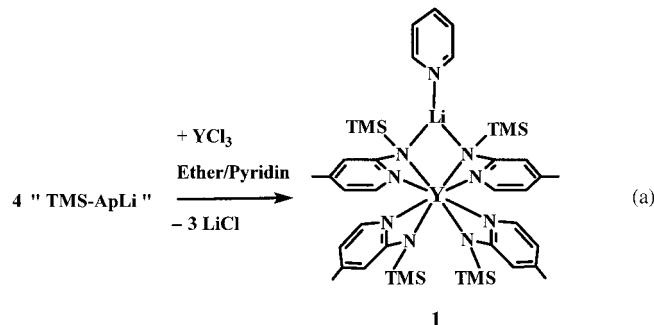
- [11] H.-J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6442.
- [12] F. Garcia-Tellado, S. Goswami, S. K. Chang, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7393.
- [13] C. Vincent, E. Fan, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4269.
- [14] U. Berg, J. Sandström, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1989**, 25, 1.
- [15] a) L. D. Pettit, J. M. L. Swash, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 697; b) P. Tilus, *Finn. Chem. Lett.* **1979**, 76.
- [16] R. Lumry in *Bioenergetics and Thermodynamics* (Hrsg.: A. Braibanti), Reidel, Dordrecht, **1980**, S. 405, zit. Lit.

Yttrat-vermittelter Ligandentransfer und Direktsynthese als Wege zu Amidopalladium-Komplexen**

Anke Spannenberg, Perdita Arndt und Rhett Kempe*

Bei den vielfältigen Anwendungen von Palladiumverbindungen^[1] spielen Amidometall-Komplexe^[2] bisher nur eine untergeordnete Rolle.^[3] Es wurden nur wenige Beispiele dieser reaktiven Verbindungsklasse beschrieben.^[3, 4] Dies könnte an Schwierigkeiten bei der Synthese und an der Instabilität dieser Verbindungen liegen, die sich aus der „unglücklichen“ Kombination des weichen Metalls Palladium mit dem harten Amidoliganden ergeben.^[5] Die Entwicklung neuartiger Syntheseprotokolle könnte dabei weiterhelfen. Wir berichten hier über einen Yttrat-vermittelten Ligandentransfer und die Direktsynthese als effiziente Methoden, Amidokomplexe später Übergangsmetalle herzustellen.

Setzt man lithiertes 4-Methyl-2-(trimethylsilylamino)pyridin (TMS-ApH) in situ in Ether mit trockenem YCl₃ in Gegenwart von Pyridin um, erhält man in guten Ausbeuten den farblosen Yttrat-Komplex **1** [Gl. (a)].



[*] Dr. R. Kempe, Dr. A. Spannenberg, Dr. P. Arndt
Abt. Komplexbekatalyse, IFOK an der Universität Rostock
Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock.
Fax: + (49) 381-4669374
E-mail: RKempe@Chemie1.Uni-Rostock.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Prof. Rosenthal danken wir für seine Unterstützung.