

Organolanthanoid-Imino-Amido-Pyridin-Komplexe mit unerwarteter Reaktivität: Alkylwanderung und ein ungewöhnlicher Tetramethylaluminat-Koordinationsmodus**

Melanie Zimmermann, Karl W. Törnroos und Reiner Anwander*

Bis(imino)pyridine sind vielseitige Hilfsliganden für effiziente Ziegler-Natta-Katalysatoren auf der Basis der späten Übergangsmetalle Eisen und Cobalt^[1] sowie der frühen Übergangsmetalle Vanadium^[2] und Chrom.^[3] Die starke Tendenz dieses konjuguierten [NNN]-Liganden (L¹, Schema 1) zur Beteiligung an vielfältigen Transformationen ist gut do-

Gruppe-3-Komplexe.^[9] Das einzige Beispiel eines durch einen vermeintlich neutralen Bis(imino)pyridinliganden stabilisierten Lanthanoidkomplexes entpuppte sich als das Ergebnis einer internen Ligandenreduktion unter Bildung eines Radikal anions. Versuche zur Synthese der Bis(imino)pyridin-LnCl₃-Addukte (Ln = Nd) verließen erfolglos.^[8b]

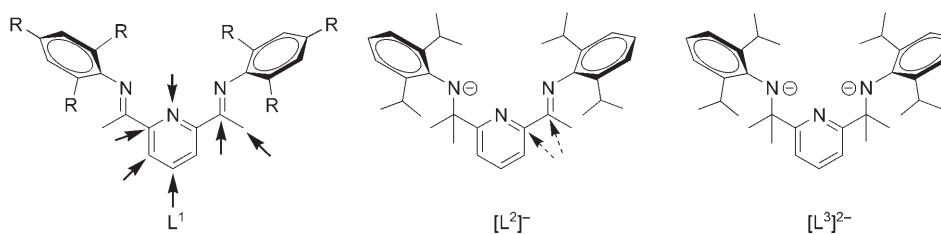
Der Nachweis eines nucleophilen Angriffs von Alkylierungsmitteln oder Cokatalysatoren wie AlMe₃ auf das Imino-C-Atom des Ligandenrückgrats eröffnete zugleich den Zugang zu einer neuen Klasse monoanionischer Imino-Amido-Pyridin-[NNN]²⁻-Liganden ([L²]²⁻, Schema 1).^[4b] Diese eigneten sich als Ausgangsverbindungen für die Synthese konformativ starrer Lanthanoidkomplexe unter Erhaltung der außergewöhnlichen stereoelektronischen Eigenschaften des Bis(imino)pyridinliganden. Gordon et al. gelang ausgehend von [Lu(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂] die Synthese eines Lutetium-Dialkylkomplexes mit [L²]²⁻ als stabilisierendem Hilfsliganden.^[10]

Wie wir kürzlich zeigen konnten, eignen sich homoleptische Lanthanoidtetramethylaluminate [Ln(AlMe₄)₃] sehr gut als Vorstufen für die Synthese vielfältiger Ln/Al-Heterodimetallkomplexe. Dazu zählen sowohl Halblanthanoidocene^[11] und Lanthanoidocene^[12] als auch vom Bis(amido)pyridinliganden abgeleitete [NNN]²⁻-Organolanthanoidkomplexe.^[13]

Hier stellen wir neuartige [NNN]²⁻ und [NNN]²⁻-Organolanthanoidkomplexe vor. Hervorgehoben werden sollen dabei die Beteiligung des Imino-Amido-Pyridin-Liganden an der Komplexbildung sowie sein Einfluss auf die Komplexeigenschaften, der zu einem zuvor unbekannten Koordinationsmodus des Tetramethylaluminatliganden führte.

[Ln(AlMe₄)₃] [Ln = La (**1a**), Nd (**1b**) und Y (**1c**)] reagiert mit hellgelbem HL² in Form einer Alkaneliminierung (Schema 2). Die sofortige Gasentwicklung und der Farbwechsel von Hellgelb nach Weinrot, gefolgt von der Bildung eines weinroten Feststoffes, sind ein Hinweis auf die Koordination des monoanionischen Imino-Amido-Liganden an das Metallzentrum.

Die Abtrennung des Feststoffes von der Reaktionsmischung lieferte die weinroten Komplexe **2a-c** als Pulver, wobei die Ausbeute mit der Größe des Metallkations zunahm (Ln = Y: 49 %, Nd: 52 %, La: 62 %). Die IR-Spektren von **2a-c** zeigen eine starke Absorptionsbande bei 1582 (**2a,c**)



Schema 1. Die chemisch „nicht-unschuldigen“ [NNN]ⁿ⁻-Hilfsliganden (n = 0–2). Nachgewiesene Angriffs-punkte für nucleophile(n) Angriff/Alkylierung sind mit einem Pfeil gekennzeichnet. (gestrichelter Pfeil: vorliegende Arbeit)

kumentiert. Sowohl der beträchtliche Ladungstransfer zwischen dem π -System des Liganden und dem Übergangsmetallzentrum als auch die Alkylierungsneigung mehrerer Positionen des Ligandenrückgrats belegen, dass diese Diiminoliganden „nicht-unschuldig“ sind. In Gegenwart von Alkylierungsmitteln wurden ein Alkylangriff auf die Iminogruppe,^[4] auf jede der Pyridin-Ringpositionen^[2,4a,5] – sogar auf das Pyridin-N-Atom^[6] – sowie Deprotonierung der Methyl-Seitenarme beobachtet (Schema 1).^[5b,6b,7] Auch Dimerisierung durch C-C-Bindungsknüpfung nach Reduktion der Enamineinheit^[5b,8] und Cycloaddition des Pyridinrings wurden gefunden.^[5b]

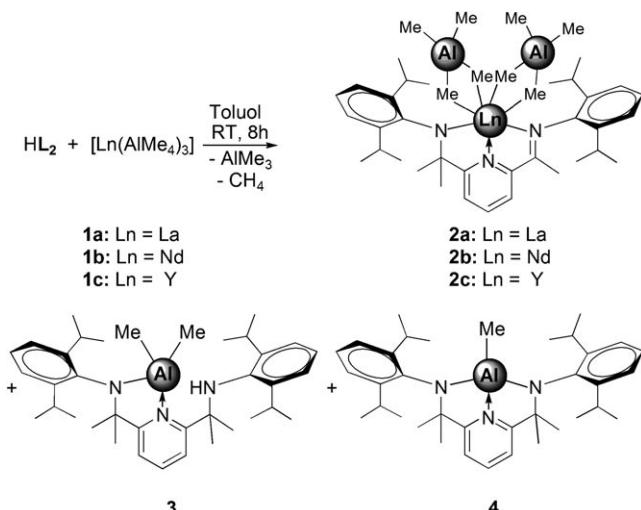
Die Abnahme der Metall-Stickstoff-Bindungsenergien von späten zu frühen Übergangsmetallen innerhalb einer Reihe in Kombination mit einem neutralen Bis(imino)pyridinliganden verhindert vermutlich die Bildung stabiler

[*] M. Zimmermann, Prof. K. W. Törnroos, Prof. R. Anwander

Department of Chemistry
University of Bergen
Allégaten 41, 5007 Bergen (Norwegen)
Fax: (+47) 5558-9490
E-Mail: reiner.anwander@kj.uib.no

[**] Diese Arbeit wurde vom Norwegian Research Council, dem Programm Nanoscience@UiB und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 2. Umsetzung des Imino-Amino-Pyridins HL² mit [Ln(AlMe₄)₃] (1).

oder 1588 cm⁻¹ (**2b**), die der Strettschwingung einer metallkoordinierten Iminogruppe zugeordnet wird (HL²: 1644 cm⁻¹). Vergleichbare Verschiebungen wurden bereits bei Bis(imino)pyridinkomplexen des Titans beobachtet.^[5a]

Die ¹H-NMR-Spektren von **2a–c** in C₆D₆ bestätigen eine starre L²-Koordination und eine hohe Rotationsbarriere für die Arylgruppen um die N-C_{ipso}-Bindung bei Raumtemperatur. Zwei hochfeldverschobene Singulette bei δ = 1.71 (3 H) und 1.39 ppm (6 H) (**2a**) [δ = 1.74 und 1.35 ppm (**2c**)] belegen die Erhaltung des Imino-Amido-Pyridin-Ligandenrückgrates. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt jeweils nur ein breites Singulett im Methyl-Alkyl-Bereich bei δ = -0.25 (**2a**) bzw. -0.38 ppm (**2c**), das der {AlMe₄} -Einheit mit schnell austauschenden verbrückenden und terminalen Methylgruppen zugeordnet werden kann. Gegenüber den Signalen der homoleptischen Vorstufen [δ = -0.20 (**1a**), -0.27 ppm (**1c**)] sind diese Signale zu tiefem Feld verschoben. Die Bildung des paramagnetischen Neodymkomplexes **2b** konnte durch Elementaranalyse, IR-Daten und ein relativ gut aufgelöstes ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden (δ_{AlCH_3} = 6.30 ppm).

Die moderaten Ausbeuten an **2a–c** und die auffällig rot gefärbte Lösung machten eine genauere Untersuchung des Reaktionsüberstandes unumgänglich. Außer nicht umgesetztem [Ln(AlMe₄)₃] konnten durch fraktionierende Kristallisation die beiden Aluminiumkomplexe **3** und **4** als analytisch reine orangefarbene bzw. rote Verbindungen erhalten werden (Schema 2).

Die Kristallstrukturanalyse des Aluminiumkomplexes **3** offenbarte eine zuvor nicht beobachtete Alkylierung der Iminogruppe von [L²]⁻ (Abbildung 1). Das Metallzentrum von **3** ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der methylierte Hilfsligand in η^2 -Form an das Metallzentrum koordiniert. Die Al-N-Bindungslängen und der N₂-Al-N₃-Winkel liegen im erwarteten Bereich.^[4b, 14a, 15] Die Alkylierung am Imino-C-Atom und die damit verbundene Bildung eines dianionischen Bis(amido)pyridins des [NNN]²⁻-Typs waren unerwartet und unterscheiden sich klar von der bekannten Reaktivität der Bis(imino)pyridinliganden und der davon

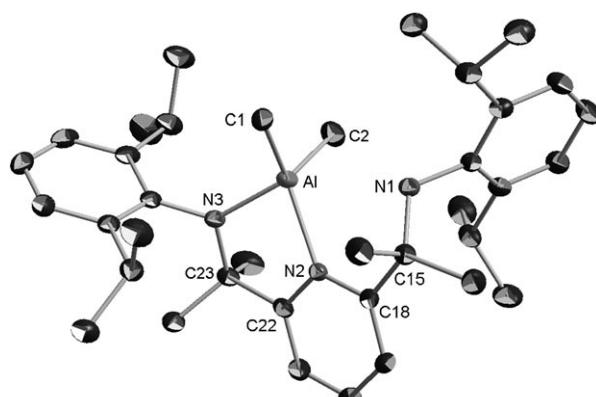


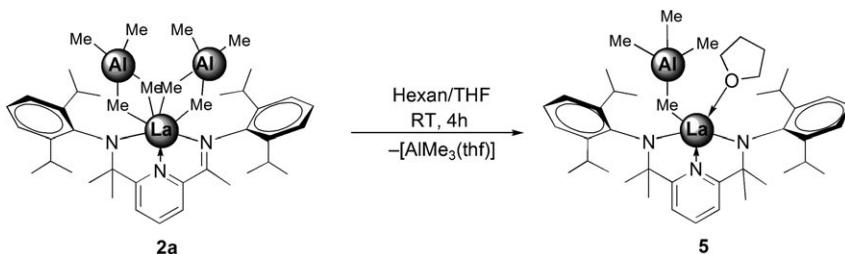
Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Al-N1 2.8056(13), Al-N2 2.0552(13), Al-N3 1.8568(13), Al-C1 1.9814(17), Al-C2 1.9764(18), N1-C15 1.4954(19), N3-C23 1.4738(19), C15-C18 1.530(2), C22-C23 1.525(2); N2-Al-N3 82.27(5), Al-N3-C23 113.30(10), N3-Al-C1 107.82(7), N3-Al-C2 114.74(7), N2-Al-C1 125.28(7), N2-Al-C2 112.38(7), N1-C15-C18 108.59(12), N3-C23-C22 105.89(12).

abgeleiteten Komplexe. In früheren Arbeiten hatte die Zugabe von AlMe₃ zu Bis(imino)pyridinen und ihren Komplexen der späten Übergangsmetalle sogar im Überschuss lediglich das Monoalkylierungsprodukt geliefert.^[4b, 14]

Die hier beobachtete Reaktivität lässt deshalb auf einen Alkylierungsmechanismus schließen, der über außerordentlich reaktive {Ln-Me}-Zwischenstufen verläuft und nicht das Ergebnis einer Alkylierung durch das in der Säure-Base-Reaktion von [Ln(AlMe₄)₃] mit HL² freigesetzte AlMe₃ ist. Gleichzeitig konkurriert das Lewis-saure Al³⁺ um die Koordination an den [NNN]ⁿ⁻-Liganden – die starke Lewis-Säure Al³⁺ hat eine hohe Affinität zu Stickstoffdonoren^[16], was die Abhängigkeit der Aluminiumkomplexbildung von der Ln³⁺-Größe erklärt. Das 4:1-Verhältnis, in dem die beiden Aluminiumkomplexe gebildet werden, spricht für eine kinetisch (**3**) bzw. thermodynamisch (**4**, durch CH₄-Eliminierung aus **3**) kontrollierte Reaktion.

Die Komplexe [L²Ln(AlMe₄)₂] (Ln = La, Nd, Y) (**2a–c**) ähneln [(NNN)FeMe(AlMe₄)] (NNN = Bis(imino)pyridyl), das als aktive Spezies in den hocheffizienten, auf Bis(imino)pyridin-Fe^{II}-Komplexen basierenden Katalysatorsystemen diskutiert wird, die durch MAO oder Trialkylaluminiumreagentien aktiviert werden.^[17] Tetramethylaluminat-einheiten {AlMe₄} – auch als „maskierte Alkyle“ bezeichnet – bieten eine häufig genutzten Weg zur Synthese hochreaktiver Metallkomplexe mit Lanthanoid-[Me]-Derivaten.^[18] Die donorinduzierte Spaltung von Tetramethylaluminaten (Donor: THF, Diethylether, Pyridin) wurde bereits eingesetzt, um heteroleptische Lanthanoidocen- und Halblanthanoidocenkomplexe, [Cp'₂Ln(AlR₄)] bzw. [Cp'Ln(AlR₄)₂] (Cp' = substituiertes Cyclopentadienyl), in Komplexe vom Typ [Cp'₂Ln(R)] bzw. [Cp'Ln(R)₂] umzuwandeln.^[11, 18, 19]

Zugabe eines Überschusses an THF unter Röhren zu einer Suspension des Bis(tetramethylaluminat)-Komplexes **2a** in Hexan (Schema 3) führte zur spontanen Auflösung des weinroten Feststoffes unter Entfärbung der Lösung. Aus



Schema 3. Donorinduzierte Spaltung von **2a** durch THF.

einer Hexanlösung kristallisierten farblose Einkristalle von **5**, die sich für eine Kristallstrukturanalyse eigneten. In der Molekülstruktur zeigte sich eine „unvollständige“ donorinduzierte Tetramethylaluminatspaltung (Abbildung 2).^[15]

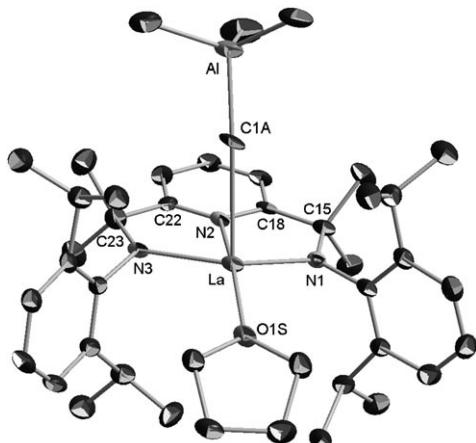


Abbildung 2. Molekülstruktur von **5** (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: La–N1 2.294(5), La–N2 2.516(5), La–N3 2.246(6), La–O1S 2.538(4), La–C1A 2.825(7), Al–C1A 2.024(7), Al–C2A 1.980(9), Al–C3A 1.980(9), Al–C4A 1.963(9), N3–C23 1.475(8), C22–C23 1.511(9), N1–C15 1.475(8), C15–C18 1.481(10); N1–La–N3 127.82(18), N1–La–N2 64.96(18), N2–La–N3 64.15(17), N1–La–O1S 111.86(17), N3–La–O1S 114.68(16), N1–La–C1A 97.85(2), N3–La–C1A 87.56(2), O1S–La–C1A 109.95(2), La–C1A–Al 165.0(4), N1–C15–C18 108.2(5), N3–C23–C22 106.1(5).

Entgegen einer erwarteten Organoaluminium-freien Verbindung weist der Lanthankomplex **5** einen intakten Tetramethylaluminatliganden in einem neuartigen (μ -Me){AlMe₃}-Koordinationsmodus auf. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel für eine strukturell eindeutig charakterisierte η^1 -koordinierte {AlMe₄}-Einheit und somit der bisher fehlende Tetramethylaluminat-Koordinationsmodus neben den bereits beschriebenen η^2 - und η^3 -Modi.^[20]

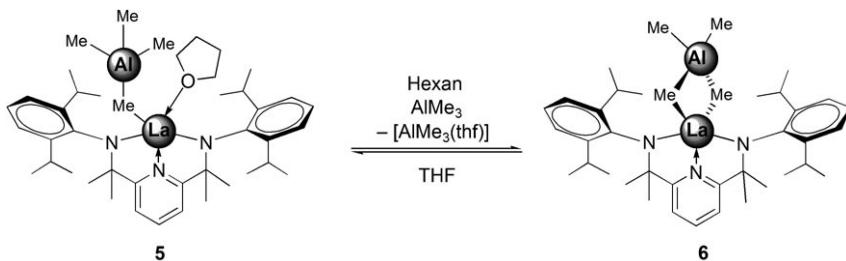
Eine weitere Besonderheit ist das Vorhandensein des Spaltungsreagens THF und eines Tetramethylaluminates im selben Molekül. Die einzigen vergleichbaren Komplexe sind $[(C_5Me_5)_2Sm(thf)(\mu-\eta^2-Et)AlEt_3]$ ^[21] und $[(C_5Me_5)_2Yb(\eta^2-Et)AlEt_2(thf)]$,^[22] die jedoch η^2 -koordinierte Ethylliganden enthalten.^[23] Das fünfzehnkoordinierte La-Zentrum ist außer-

dem von den drei N-Atomen des Hilfsliganden umgeben, der ähnlich wie in **3** und **4** alkyliert wurde. Die Koordinationsumgebung des Lanthanzentrums kann als verzerrt trigonal-bipyramidal beschrieben werden, wobei das THF-O-Atom und das Pyridin-N-Atom (N2) die apikalen Positionen einnehmen (O1S-La–N2 166.3°), während die Amido-N-Atome (N1 und N3) und das Tetramethylaluminat-C-Atom (C1A) die äquatorialen Positionen besetzen.^[15]

Die Bildung von **5** ist vermutlich das Ergebnis einer schnellen Abfolge von Reaktionsschritten, an deren Anfang die donorinduzierte Spaltung eines Tetramethylaluminatliganden in **2a** steht, die zunächst zur Bildung einer hochreaktiven terminalen Methylgruppe führt. Dieses {Ln-Me}-Intermediat vollzieht anschließend eine Methylwanderung vom Metallzentrum zum Imino-C-Atom. Der intramolekulare nucleophile Angriff auf die Iminogruppe verursacht eine weitere Anionisierung des Liganden, die mit einer Quaternisierung des ehemaligen Imino-C-Atoms einhergeht.^[24] Vergleichsweise kurze Bindungen zwischen Lanthan und den Amido-N-Atomen (La–N1 = 2.294(5), La–N3 = 2.246(6) Å) sowie dem Pyridin-N-Atom (N2–La = 2.516(5) Å) lassen auf eine starke Wechselwirkung zwischen dem neu gebildeten [NNN]²⁻-Liganden und dem niedrig koordinierten Metallzentrum schließen.^[8b,13] Die {La(μ -Me)Al}-Heterodimetall-einheit hat einen ausgesprochen stumpfen La–C1A–Al-Winkel von 165.0(5)°. Die La–C-Bindungslänge liegt mit 2.825(7) Å im Bereich relativ langer Bindungen in η^2 -koordinierten Tetramethylaluminaten (2.694(3)–2.802(4) Å).^[11]

Die symmetrische Umgebung des Metallzentrums durch den [NNN]²⁻-Liganden ist auch im ¹H-NMR-Spektrum von **5** erkennbar. In C₆D₆ zeigt der Bis(amido)pyridinligand lediglich einen Signalsatz mit nur einem Multiplett für die Methinprotonen bei δ = 3.47 ppm und zwei Doublets bei δ = 1.18 und 1.15 ppm für die Methylprotonen der Isopropylgruppen. Ein relativ scharfes Signal bei δ = -0.15 ppm kann der {AlMe₄}-Einheit zugeordnet werden und deutet auf einen schnellen Austausch von verbrückenden und terminalen Methylgruppen hin. Des Weiteren bestätigen die signifikant zu höherem Feld hin verschobenen Multiplets für den THF-Liganden bei δ = 2.74 und 0.98 ppm die starke Bindung des THF-Moleküls an das Metallzentrum.

Trotz seiner starken Koordination kann eine Abdissoziation von THF durch Zugabe von AlMe₃ zu einer Hexanlösung von **5** erreicht werden (Schema 4). Die Bildung des donorfreien Tetramethylaluminatkomplexes **6** erfolgt quantitativ und ergibt einen analytisch reinen weißen Feststoff, der in Hexan schwerlöslich ist. Das einzige Nebenprodukt der Reaktion ist [AlMe₃(thf)]. Die Abdissoziation des THF-Donorliganden ist vollständig reversibel, und **5** kann durch THF-Zugabe zu einer Lösung von **6** in Hexan quantitativ zurückgewonnen werden. Bedingt durch die sterische Untersättigung des Lanthanzentrums wird für **6** eine η^2 -Koordination des Tetramethylaluminatliganden angenommen. Ein endgültiger Beweis durch ein VT-NMR-Experiment (VT = variable Temperatur) gelang nicht, da im zugänglichen Temperatur-



Schema 4. THF-Dissoziations-Koordinations-Gleichgewicht zwischen **5** und **6**.

bereich (−90 bis 25 °C) keine Dekoaleszenz des Aluminat-signalen beobachtbar war.

Der Imino-Amido-Pyridin-Ligand weist eine wesentlich geringere Konjugation als das Bis(imino)pyridinligandsystem auf. Dennoch lässt er einen signifikanten internen Ladungs-transfer zu, der außergewöhnliche Reaktionswege, Koordinationsmodi und Komplexstabilisierung ermöglicht. Die beobachtete Reaktivität der Imino-Amido-Pyridin-Lanthanoid-Komplexe unterstreicht nicht nur das „nicht-unschuldige“ Verhalten dieses Liganden, sondern auch die stark ausgeprägten alkylierenden Eigenschaften von {Ln-Me}-Einheiten. Die neue η^1 -Tetramethylaluminatkoordination ist ein klarer Beleg für die koordinative Flexibilität der anionischen Co-katalysatoren in Ziegler-Natta-Katalysatoren und demonstriert die unvorhersehbare Natur „schlafender“ Katalysator-spezies.

Experimentelles

Repräsentative Synthese von **2a**: In einem Handschuhkasten wurde $[\text{La}(\text{AlMe}_3)]$ (**1a**, 241 mg, 0.60 mmol) in 3 mL Toluol gelöst und unter Röhren tropfenweise zu einer Lösung von HL^2 (300 mg, 0.60 mmol) in 4 mL Toluol gegeben; dabei traten eine sofortige Rotfärbung der Reaktionsmischung und heftige Gasentwicklung ein. Die Reaktionsmischung wurde 8 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein weinroter Feststoff bildete. Das Reaktionsprodukt wurde durch Zentrifugation abgetrennt, viermal mit 5 mL Hexan gewaschen und anschließend am Ölumpenvakuum getrocknet. **2a** wurde als weinroter Feststoff (303 mg, 0.37 mmol, 62 %) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 7.18–7.10 (m, 6H, Ar), 7.04 (t, 3J = 7.8 Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-p$ -Proton), 6.86 (d, 3J = 7.8 Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-m$ -Proton), 6.85 (d, 3J = 7.8 Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-m$ -Proton), 3.26 (sept, 3J = 6.6 Hz, 2H, ArCH), 2.62 (sept, 3J = 6.6 Hz, 2H, ArCH), 1.71 (s, 3H, $\text{N}=\text{CCH}_3$), 1.39 (s, 6H, NCCH₃), 1.30 (d, 3J = 6.6 Hz, 6H, CH₃), 1.26 (d, 3J = 6.6 Hz, 6H, CH₃), 1.00 (d, 3J = 6.6 Hz, 6H, CH₃), 0.88 (d, 3J = 6.6 Hz, 6H, CH₃), −0.25 ppm (s, 24H, Al(CH₃)₄). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 175.1, 158.7, 149.4, 140.7, 139.1, 138.4, 125.5, 125.3, 124.9, 117.3, 69.9, 33.7, 29.1, 28.6, 28.1, 26.3, 26.1, 25.5, 25.1, 20.3, 3.1 ppm (br. s, Al(CH₃)₄). VT-NMR lieferte wegen der geringen Löslichkeit von **2a** in $[\text{D}_8]$ Toluol keine Ergebnisse. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1582 (s, C≡N), 1468 (vs, Nujol), 1375 (vs, Nujol), 1303 (s), 1261 (m), 1220 (w), 1214 (w), 1173 (s), 1095 (w), 1007 (w), 971 (w), 950 (w), 888 (w), 847 (w), 821 (w), 785 (m), 769 (m), 723 (vs), 593 (w), 578 (w), 516 cm^{−1} (w). Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{N}_3\text{Al}_2\text{La}$ (809.910 g mol^{−1}): C 62.29, H 8.71, N 5.19; gef.: C 62.21, H 8.77, N 5.13.

5: Eine Suspension von **2a** (126 mg, 0.16 mmol) in 3 mL Hexan wurde unter Röhren tropfenweise mit 3 mL THF versetzt. Der weinrote Feststoff löste sich sofort unter Entfärbung der Reaktionsmischung auf. Nach vierstündigem Röhren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Ölumpenvakuum entfernt, und es wurde ein weißer Feststoff erhalten, der dreimal mit 2 mL Hexan

gewaschen und anschließend am Ölumpenvakuum getrocknet wurde. **5** wurde als weißer Feststoff (117 mg, 0.14 mmol, 90 %) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 7.20–7.11 (m, 6H, Ar), 7.06 (t, 3J = 7.8 Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-p$ -Proton), 6.81 (d, 3J = 7.8 Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-m$ -Protonen), 3.47 (sept, 3J = 6.6 Hz, 4H, ArCH), 2.74 (m, 4H, THF), 1.40 (s, 12H, NCCH₃), 1.18 (d, 3J = 6.6 Hz, 12H, CH₃), 1.15 (d, 3J = 6.6 Hz, 12H, CH₃), 0.98 (m, 4H, THF), −0.15 ppm (s, 12H, Al(CH₃)₄). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 174.3, 150.3, 141.3, 139.0, 125.6, 125.0, 117.8, 70.8 (THF), 69.1, 32.8, 31.9, 28.2, 28.0, 25.1, 23.0, 1.7 ppm (s, Al(CH₃)₄). IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1572 (w), 1468 (vs, Nujol), 1375 (vs, Nujol), 1303 (s), 1256 (w), 1220 (w), 1194 (m), 1158 (m), 1126 (w), 1101 (w), 1044 (w), 1013 (w), 982 (w), 930 (w), 852 (m), 816 (w), 785 (m), 764 (m), 723 (vs), 692 (w), 583 (w), 562 (w), 536 (w), 516 cm^{−1} (w). Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{43}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{OAlLa}$ (809.930 g mol^{−1}): C 63.77, H 8.59, N 5.19; gef.: C 63.37, H 8.58, N 5.02.

6: Eine Lösung von **5** (71 mg, 0.09 mmol) in 3 mL Toluol wurde unter Röhren tropfenweise mit AlMe₃ (6 mg, 0.09 mmol) versetzt. Die farblose Reaktionsmischung wurde 4 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschließend am Ölumpenvakuum entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde dreimal mit 2 mL Hexan gewaschen und am Ölumpenvakuum getrocknet. **6** wurde als weißer Feststoff (63 mg, 0.09 mmol, 98 %) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 7.20–7.16 (m, 6H, Ar), 7.14 (t, 3J = 7.8 Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-p$ -Proton), 6.78 (d, 3J = 7.8 Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-m$ -Protonen), 3.28 (sept, 3J = 6.6 Hz, 4H, ArCH), 1.41 (s, 12H, NCCH₃), 1.31 (d, 3J = 6.6 Hz, 12H, CH₃), 1.05 (d, 3J = 6.6 Hz, 12H, CH₃), −0.40 ppm (s, 12H, Al(CH₃)₄). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 175.1, 149.4, 141.5, 139.1, 126.1, 125.3, 117.3, 69.9, 33.7, 28.1, 26.3, 26.1, 2.83 ppm (s, Al(CH₃)₄). IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1577 (w), 1468 (vs, Nujol), 1375 (vs, Nujol), 1303 (s), 1251 (w), 1240 (w), 1194 (w), 1168 (m), 1095 (w), 1044 (w), 997 (w), 971 (m), 852 (w), 816 (w), 790 (w), 764 (m), 723 (vs), 609 (w), 567 (w), 562 (w), 536 (w), 516 cm^{−1} (w). Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{AlLa}$ (737.824 g mol^{−1}): C 63.49, H 8.33, N 5.70; gef.: C 63.54, H 8.35, N 5.44.

Experimentelle und analytische Details für die Komplexe **2–6** sind als Hintergrundinformationen erhältlich.

Eingegangen am 21. November 2006,
veränderte Fassung am 12. Dezember 2006
Online veröffentlicht am 20. März 2007

Stichwörter: Alkylierungen · Aluminium · Amide · Lanthanoide · Ligandeneffekte

- [1] a) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049; b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849; c) G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömbärg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8728.
- [2] D. Reardon, F. Conan, S. Gambarotta, G. Yap, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9318.
- [3] M. A. Esteruelas, A. M. López, L. Méndez, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2003**, 22, 395.
- [4] a) J. Scott, S. Gambarotta, I. Korobkov, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13019; b) M. Bruce, V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 2523; c) S. Milione, G. Cavallo, C. Tedesco, A. Grassi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1839.

- [5] a) F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, R. Santi, A. Sommazzi, M. Zinna, *Dalton Trans.* **2005**, 914; b) H. Sugiyama, G. Aharonian, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12268.
- [6] a) G. K. B. Clentsmith, V. C. Gibson, P. B. Hitchcock, B. S. Kimberley, C. Rees, *Chem. Commun.* **2002**, 1498; b) I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* **2002**, 21, 3088; c) I. J. Blackmore, V. C. Gibson, P. B. Hitchcock, C. W. Rees, D. J. Williams, A. J. P. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6012.
- [7] a) D. Enright, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, P. H. M. Budzelaar, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3873; b) H. Sugiyama, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, D. R. Wilson, S. K.-H. Thiele, *Organometallics* **2004**, 23, 5054.
- [8] a) J. Scott, S. Gambarotta, I. Korobkov, *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 279; b) H. Sugiyama, I. Korobkov, S. Gambarotta, A. Moeller, P. H. M. Budzelaar, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5771.
- [9] a) R. M. Smith, A. E. Martell, *Critical Stability Constants*, Plenum, New York, **1974**; b) A. Dei, P. Paoletti, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 865; c) G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta* **1960**, 43, 414; d) G. Anderegg, E. Bottari, *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 887; e) G. Anderegg, E. Hubmann, N. G. Podder, F. Wenk, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 123.
- [10] T. M. Cameron, J. C. Gordon, R. Michalczyk, B. L. Scott, *Chem. Commun.* **2003**, 2282.
- [11] H. M. Dietrich, C. Zapilko, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics* **2005**, 24, 5767.
- [12] H. M. Dietrich, M. Zimmermann, R. Anwander, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] M. Zimmermann, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Organometallics* **2006**, 25, 3593.
- [14] a) J. Scott, S. Gambarotta, I. Korobkov, Q. Knijnenburg, B. de Bruin, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17204; b) Q. Knijnenburg, J. M. M. Smits, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* **2006**, 25, 1036.
- [15] **3** ($C_{37}H_{56}N_3Al$, $M_r=569.83$) kristallisiert aus Hexan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a=9.4690(3)$, $b=17.0926(6)$, $c=21.1610(8)$ Å, $\beta=91.874(1)$ °, $V=3423.1$ Å 3 und $\rho_{\text{ber.}}=1.106$ g cm $^{-3}$ für $Z=4$. Die Daten wurden bei 123 K auf einem BRUKER-AXS-2-K-CCD-Diffraktometer aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden und wurde nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode unter Einbeziehung von 6775 (vollständige Daten) und 5378 Reflexen ($I>2.0\sigma(I)$) verfeinert; endgültige Werte: $wR2=0.1116$, $R1=0.0396$. **5** ($C_{43}H_{69}N_3AlOLa$, $M_r=809.90$) kristallisiert aus Hexan in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a=11.8063(13)$, $b=12.4658(13)$, $c=17.1461(18)$ Å, $\alpha=76.170(2)$, $\beta=70.824(2)$, $\gamma=62.452(2)$ °, $V=2101.8(4)$ Å 3 und $\rho_{\text{ber.}}=1.280$ g cm $^{-3}$ für $Z=2$. Die Daten wurden bei 123 K auf einem BRUKER-AXS-2-K-CCD-Diffraktometer aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden und wurde nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode unter Einbeziehung von 7302 (vollständige Daten) und 5723 Reflexen ($I>2.0\sigma(I)$) verfeinert; endgültige Werte: $wR2=0.1723$, $R1=0.0617$. CCDC 627911 und 627912 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [16] R. Duchateau, C. T. van Wee, A. Meetsma, P. T. van Duijnen, J. H. Teuben, *Organometallics* **1996**, 15, 2279.
- [17] a) E. P. Talsi, D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. N. Zudin, V. N. Panchenko, V. A. Zakharov, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2046; b) N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, D. E. Babushkin, A. P. Sobolev, L. G. Echevskay, M. M. Khysniarov, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 182–183, 283; c) I. I. Zakharov, V. A. Zakharov, *Macromol. Theory Simul.* **2004**, 13, 583.
- [18] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 54.
- [19] a) M. G. Klimpel, J. Eppinger, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Organometallics* **2002**, 21, 4021; b) H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5303.
- [20] A. Fischbach, R. Anwander, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 204, 155.
- [21] W. J. Evans, T. M. Champagne, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics* **2005**, 24, 570.
- [22] H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Yokota, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kasai, *Chem. Lett.* **1988**, 1963.
- [23] Ein ähnliches Bindungsmotiv wurde bei $[(C_5Me_5)_2Yb(\mu\text{-Me})Be(C_5Me_5)]$ beobachtet: C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5853.
- [24] **5** ist das einzige isolierbare Reaktionsprodukt unter den im experimentellen Teil beschriebenen Reaktionsbedingungen. Die Verbindung kann als analytisch reiner, weißer Feststoff in hohen Ausbeuten erhalten werden. Nach viertägigem Rühren einer Lösung von **5** in Hexan bei 40°C entstanden jedoch Spuren eines Produktes mit *ortho*-alkyliertem Pyridinring, was auf eine Alkylwanderung vom Imino-C-Atom zur *ortho*-Position des Pyridinrestes hindeutet.