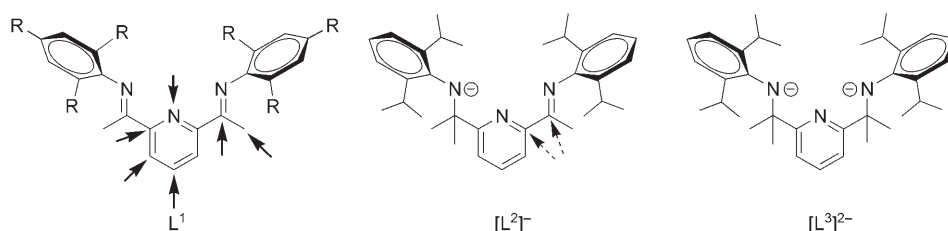


Organolanthanoid-Imino-Amido-Pyridin-Komplexe mit unerwarteter Reaktivität: Alkylwanderung und ein ungewöhnlicher Tetramethylaluminat-Koordinationsmodus**

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 konjugierten [NNN]-Liganden (L^1 , Schema 1) zur Beteiligung an vielfältigen Transformationen ist gut do-



Schema 1. Die chemisch „nicht-unschuldigen“ NNN^{n-} -Hilfsliganden ($n=0-2$). Nachgewiesene Angriffspunkte 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

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 Radikalanions. Versuche zur Synthese der Bis(imino)pyridin- $LnCl_3$ -Addukte ($Ln = Nd$) verliefen erfolglos.^[8b]

Der Nachweis eines nucleophilen Angriffs von Alkylierungsmitteln oder Cokatalysatoren wie $AlMe_3$ auf das Imino-C-Atom des Ligandenrückgrats eröffnete zugleich den Zugang zu einer neuen Klasse monoanionischer Imino-Amido-Pyridin-[NNN]⁻-Liganden ($[L^2]^-$, Schema 1).^[4b] Diese eigneten sich als Ausgangsverbindungen für die Synthese konformativ starrer Lanthanoidkomplexe unter Erhaltung der außerge-

wöhnlichen stereoelektronischen Eigenschaften des Bis(imino)pyridinliganden. Gordon et al. gelang ausgehend von $[Lu(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2]$ die Synthese eines Lutetium-Dialkylkomplexes mit $[L^2]^-$ als stabilisierendem Hilfsliganden.^[10] Wie wir kürzlich zeigen konnten, eignen sich homoleptische Lanthanoidtetramethylaluminat $[Ln(AlMe_4)_3]$ sehr gut als Vorstufen für die Synthese vielfältiger Ln/Al -Heterodimetallkomplexe. Dazu zählen sowohl Halblanthanoidocene^[11] und Lanthanoidcene^[12] als auch vom Bis(amido)pyridinliganden abgeleitete $[NNN]^{2-}$ -Organolanthanoidkomplexe.^[13]

Hier stellen wir neuartige $[NNN]^-$ - 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.

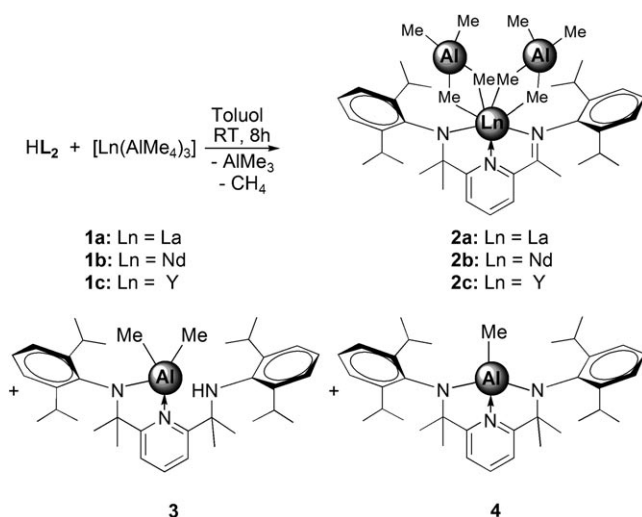
$[Ln(AlMe_4)_3]$ [$Ln = La$ (**1a**), Nd (**1b**) und Y (**1c**)] reagiert mit hellgelbem HL^2 in Form einer Alkaneliminierung (Schema 2). Die sofortige Gasentwicklung und der Farbwechsel von Hellgelb nach Weinrot, gefolgt von der Bildung eines weinroten Feststoffes, sind ein Hinweis auf die Koordination 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**)

[*] 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 HL^2 mit $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$ (1).

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

Die ^1H -NMR-Spektren von **2a–c** in C_6D_6 bestätigen eine starre L^2 -Koordination und eine hohe Rotationsbarriere für die Arylgruppen um die N-C_{ipso} -Bindung bei Raumtemperatur. Zwei hochfeldverschobene Singulets bei $\delta = 1.71$ (3H) und 1.39 ppm (6H) (**2a**) [$\delta = 1.74$ 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 $\delta = -0.25$ (**2a**) bzw. -0.38 ppm (**2c**), das der $\{\text{AlMe}_4\}$ -Einheit mit schnell austauschenden verbrückenden und terminalen Methylgruppen zugeordnet werden kann. Gegenüber den Signalen der homoleptischen Vorstufen [$\delta = -0.20$ (**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 ($\delta_{\text{AlCH}_3} = 6.30\text{ ppm}$).

Die moderaten Ausbeuten an **2a–c** und die auffällig rot gefärbte Lösung machten eine genauere Untersuchung des Reaktionsüberstandes unumgänglich. Außer nicht umgesetztem $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$ 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 $[\text{L}^2]^-$ (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 $[\text{NNN}]^{2-}$ -Typs waren unerwartet und unterscheiden sich klar von der bekannten Reaktivität der Bis(imino)pyridinliganden und der davon

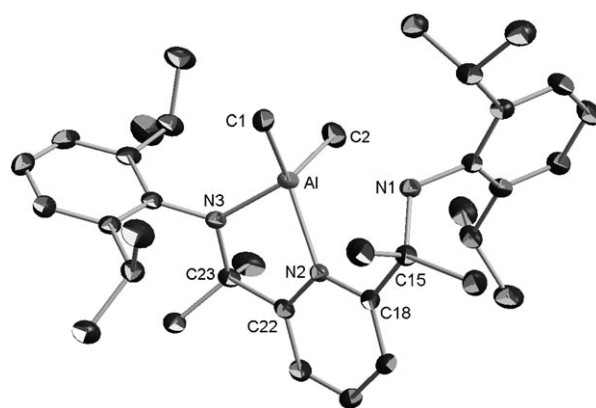


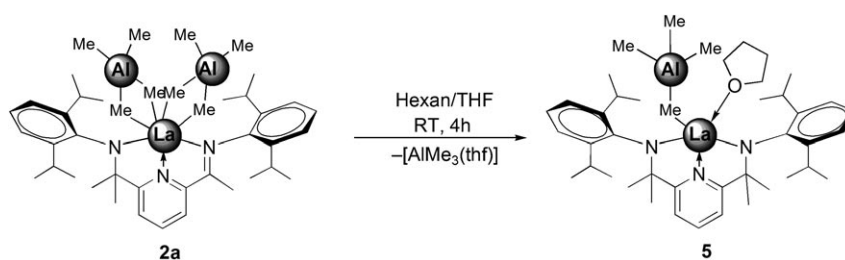
Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Al...N1 2.8056(13), Al–N2 2.0552(13), Al–N3 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 AlMe_3 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 $[\text{Ln-Me}]$ -Zwischenstufen verläuft und nicht das Ergebnis einer Alkylierung durch das in der Säure-Base-Reaktion von $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$ mit HL^2 freigesetzte AlMe_3 ist. Gleichzeitig konkurriert das Lewis-saure Al^{3+} um die Koordination an den $[\text{NNN}]^{n-}$ -Liganden – die starke Lewis-Säure Al^{3+} hat eine hohe Affinität zu Stickstoffdonoren^[16], was die Abhängigkeit der Aluminiumkomplexbildung von der Ln^{3+} -Größe erklärt. Das 4:1-Verhältnis, in dem die beiden Aluminiumkomplexe gebildet werden, spricht für eine kinetisch (**3**) bzw. thermodynamisch (**4**, durch CH_4 -Eliminierung aus **3**) kontrollierte Reaktion.

Die Komplexe $[\text{L}^2\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2]$ (Ln = La, Nd, Y) (**2a–c**) ähneln $[(\text{NNN})\text{FeMe}(\text{AlMe}_4)]$ (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 $\{\text{AlMe}_4\}$ – auch als „maskierte Alkyle“ bezeichnet – bieten eine häufig genutzten Weg zur Synthese hochreaktiver Metallkomplexe mit Lanthanoid- $\{\text{Me}\}$ -Derivaten.^[18] Die donorinduzierte Spaltung von Tetramethylaluminaten (Donor: THF, Diethylether, Pyridin) wurde bereits eingesetzt, um heteroleptische Lanthanoidocen- und Halblanthanoidocenkomplexe, $[\text{Cp}'_2\text{Ln}(\text{AIR}_4)]$ bzw. $[\text{Cp}'\text{Ln}(\text{AIR}_4)_2]$ (Cp' = substituiertes Cyclopentadienyl), in Komplexe vom Typ $[\text{Cp}'_2\text{Ln}(\text{R})]$ bzw. $[\text{Cp}'\text{Ln}(\text{R})_2]$ umzuwandeln.^[11,18,19]

Zugabe eines Überschusses an THF unter Rühren 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]

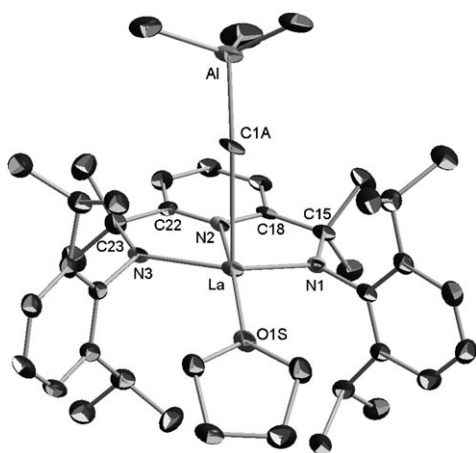


Abbildung 2. Molekülstruktur von **5** (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: La–N1 2.294(5), La–N2 2.516(5), La–N3 2.246(6), 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 Lanthanokomplex **5** einen intakten Tetramethylaluminatligenanden 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]

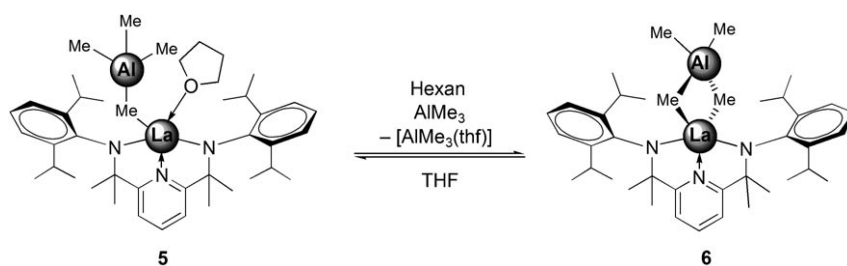
Eine weitere Besonderheit ist das Vorhandensein des Spaltungsreagens THF und eines Tetramethylaluminates im selben Molekül. Die einzigen vergleichbaren Komplexe sind [(C₅Me₅)₂Sm(thf)(μ - η^2 -Et)AlEt₃]^[21] und [(C₅Me₅)₂Yb(η^2 -Et)-AlEt₂(thf)]^[22] die jedoch η^2 -koordinierte Ethylliganden enthalten.^[23] Das fünffach koordinierte La-Zentrum ist außer-

dem von den drei N-Atomen des Hilfs-liganden 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 Tetramethylaluminatligenanden 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}-Heterodimetalleinheit hat einen ausgesprochen stumpfen La–C1A–Al-Winkel von 165.0(5)°. Die La–C-Bindungs-länge 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 Dubletts 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 Multipletts 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 -Koordinations des Tetramethylaluminatligenanden 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-signals beobachtbar war.

Der Imino-Amido-Pyridin-Ligand weist eine wesentlich geringere Konjugation als das Bis(imino)pyridinligandensystem auf. Dennoch lässt er einen signifikanten internen Ladungstransfer 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 Kokatalysatoren in Ziegler-Natta-Katalysatoren und demonstriert die unvorhersehbare Natur „schlafender“ Katalysatorspezies.

Experimentelles

Repräsentative Synthese von **2a**: In einem Handschuhkasten wurde [La(AlMe₃)₃] (**1a**, 241 mg, 0.60 mmol) in 3 mL Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung von HL² (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 Ölpumpenvakuum getrocknet. **2a** wurde als weinroter Feststoff (303 mg, 0.37 mmol, 62 %) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 7.18–7.10 (m, 6H, Ar), 7.04 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, C₅H₃N-*p*-Proton), 6.86 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, C₅H₃N-*m*-Proton), 6.85 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, C₅H₃N-*m*-Proton), 3.26 (sept, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArCH), 2.62 (sept, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArCH), 1.71 (s, 3H, N=CCH₃), 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). ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 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 [D₈]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 C₄₂H₇₀N₃Al₃La (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 Rühren tropfenweise mit 3 mL THF versetzt. Der weinrote Feststoff löste sich sofort unter Entfärbung der Reaktionsmischung auf. Nach vierstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt, und es wurde ein weißer Feststoff erhalten, der dreimal mit 2 mL Hexan

gewaschen und anschließend am Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. **5** wurde als weißer Feststoff (117 mg, 0.14 mmol, 90 %) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 7.20–7.11 (m, 6H, Ar), 7.06 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, C₅H₃N-*p*-Proton), 6.81 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, C₅H₃N-*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). ¹³C-NMR (151 MHz, C₆D₆, 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 C₄₃H₆₉N₃OAlLa (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 Rühren tropfenweise mit AlMe₃ (6 mg, 0.09 mmol) versetzt. Die farblose Reaktionsmischung wurde 4 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschließend am Ölpumpenvakuum entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde dreimal mit 2 mL Hexan gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet. **6** wurde als weißer Feststoff (63 mg, 0.09 mmol, 98 %) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 7.20–7.16 (m, 6H, Ar), 7.14 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, C₅H₃N-*p*-Proton), 6.78 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, C₅H₃N-*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). ¹³C-NMR (151 MHz, C₆D₆, 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 C₃₉H₆₁N₃AlLa (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. Strömberg, 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. Som-mazzi, 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. Kho-robov, 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. Anwender, *Organometallics* **2005**, *24*, 5767.
- [12] H. M. Dietrich, M. Zimmermann, R. Anwender, unveröffent-lichte Ergebnisse.
- [13] M. Zimmermann, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Organome-tallics* **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, $\beta = 91.874(1)^\circ$, $V = 3423.1$ Å³ 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-Fehlerquadrat-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, $\alpha = 76.170(2)$, $\beta = 70.824(2)$, $\gamma = 62.452(2)^\circ$, $V = 2101.8(4)$ Å³ 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-Dif-fraktometer aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden und wurde nach der Kleinste-Fehlerquadrat-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 Veröffentli-chung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallo-graphic 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. Khysniyarov, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182–183*, 283; c) I. I. Zakha-rov, 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. An-wander, *Organometallics* **2002**, *21*, 4021; b) H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5303.
- [20] A. Fischbach, R. Anwender, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *204*, 155.
- [21] W. J. Evans, T. M. Champagne, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Or-ganometallics* **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 $[(C_5Me_5)_2Yb(\mu-Me)Be-(C_5Me_5)]$ beobachtet: C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5853.
- [24] **5** ist das einzige isolierbare Reaktionsprodukt unter den im ex-perimentellen 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 Al-kylwanderung vom Imino-C-Atom zur *ortho*-Position des Pyri-dinrestes hindeutet.