

# Lewis-Basen-induzierte Reduktionen in der Organolanthanoid-chemie\*\*

Daniel Bojer, Ajay Venugopal, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler und Norbert W. Mitzel\*

Professor Dr. Gerd Becker zum 70. Geburtstag gewidmet

Auf dem Gebiet der molekularen Chemie der zweiwertigen Lanthanoide waren in den letzten Jahren große Fortschritte zu verzeichnen.<sup>[1]</sup> War es früher im Wesentlichen auf drei Ionen beschränkt –  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  und  $\text{Sm}^{2+}$  –,<sup>[2]</sup> kennen wir heute sogar Verbindungen von  $\text{Tm}^{\text{II}}$ ,<sup>[3]</sup>  $\text{Dy}^{\text{II}}$ ,<sup>[4,5]</sup>  $\text{Nd}^{\text{II}}$ ,<sup>[6,7]</sup> und  $\text{La}^{\text{II}}$ .<sup>[8]</sup> Samarium(II) wird – meist als  $\text{SmI}_2$  – mittlerweile in der Synthese als starkes Reduktionsmittel eingesetzt.<sup>[9]</sup> Samarium(II) hat ein deutlich negativeres Reduktionspotential ( $E_{1/2}(\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}) = -1.55 \text{ V}$ )<sup>[10]</sup> als Europium(II) und Ytterbium(II) und ist nicht unter milden Reduktionsbedingungen zugänglich. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Potentiale der Reduktion  $\text{M}^{\text{III}} \rightarrow \text{M}^{\text{II}}$  für metallorganische Systeme negativer sind als für wässrige und dass sowohl Lösungsmittel- wie Ligandeneinflüsse in der Redoxchemie der Lanthanoide wichtige Faktoren sind.<sup>[11]</sup>

Während der Untersuchungen von Pentamethylcyclopentadienyl-Lanthanoidverbindungen stießen Evans und Davis auf eine eindrucksvolle Variante der Redoxaktivität von Samariumverbindungen.<sup>[12]</sup> Tris(pentamethylcyclopentadienyl)samarium,  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Sm}]$ , war zunächst aus sterischen Gründen als nicht existenzfähig angenommen worden.<sup>[13]</sup> Es stellte sich jedoch heraus, dass der Komplex, analog zu  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}^{\text{II}}]$ , ein starkes Ein-Elektronen-Reduktionsmittel ist. Die räumliche Anspruch der  $(\text{C}_5\text{Me}_5)^-$ -Liganden begünstigt die Reduktion zu  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]$ , wobei zwei  $(\text{C}_5\text{Me}_5)^-$ -Gruppen oxidativ zu  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  gekuppelt werden. Zur Beschreibung solcher Beobachtungen wurde der Begriff der „sterisch induzierten Reduktion“ (SIR)<sup>[14]</sup> geprägt. Ein eindrucksvolles Beispiel dafür ist die jüngst von Harder et al. entdeckte Fähigkeit extrem sperriger, perarylierter Cyclopentadiene wie  $(4\text{-}n\text{BuC}_6\text{H}_4)_5\text{C}_5\text{H}$  ( $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ ), das  $[(2\text{-Me}_2\text{N-Benzyl})_3\text{Sm}^{\text{III}}]$  zum Samarocen-Analogon  $[(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sm}^{\text{II}}]$  zu reduzieren.<sup>[15]</sup>

Unlängst berichteten wir, dass der sterische Einfluss des cyclischen Triaminals (1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan, TMTAC) bei seiner Reaktion mit  $[\text{M}(\text{AlMe}_4)_3]$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Y}$ ) in der Ligandsphäre mehrfache C-H-Aktivierungs-

schritte auslöst.<sup>[16]</sup> Als Produkte entstehen Spezies mit Methylenid- ( $\text{CH}_2^{2-}$ ) und sogar hexakoordinierten Carbideinheiten ( $\text{C}^{4-}$ ). Diese Befunde sind artverwandt zu den von Anwender et al. beobachteten, baseninduzierten Spaltungs- und mehrfachen C-H-Aktivierungsreaktionen an  $[\text{M}(\text{AlMe}_4)_3]$ -Reagentien.<sup>[17]</sup> Hier zeigen wir, dass noch sperriger substituierte polybasische cyclische Triaminal<sup>[18]</sup> bei ihren Reaktionen mit  $[\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3]$  nicht nur eine C-H-Aktivierung auslösen, sondern auch baseninduzierte Reduktionen hervorrufen können. Wir wollen betonen, dass diese Reduktionen in völliger Abwesenheit Cyclopentadien-basierter Liganden erfolgen, die sonst an allen erwähnten SIR-Prozessen beteiligt sind.

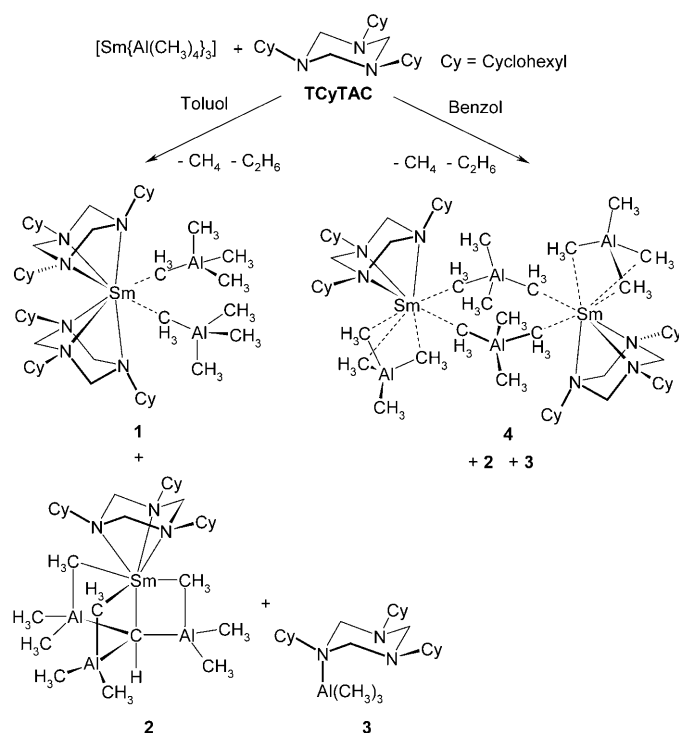
Ungleich der von Anwender et al. und uns beobachteten Reaktivität von  $[\text{M}(\text{AlMe}_4)_3]$ -Reagentien, führt die Reaktion von  $[\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3]$  mit dem sperrigen 1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan (TCyTAC) zur spontanen Reduktion des dreiwertigen Samariumatoms in seine hochreaktive Oxidationsstufe +2; als Sekundärreaktion tritt dabei eine C-H-Aktivierung der Tetramethylaluminatliganden auf. In Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel isolierten wir zwei verschiedene Produkte (Schema 1).

Die Zugabe zweier Äquivalente TCyTAC zu einer  $[\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3]$ -Lösung in Toluol führt zu einem Farbwechsel von Gelb nach Rot und, nach dreitägigem Rühren, zu Dunkelgrün. Durch fraktionierende Kristallisation konnten drei Produkte isoliert werden: dunkelgrüne Kristalle des am wenigsten löslichen Samarium(II)-Komplexes  $[(\text{TCyTAC})_2\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_2]$  (**1**), gelbe Kristalle des C-H-Aktivierungsproduktes  $[(\text{TCyTAC})\text{Sm}[\text{CH}(\text{AlMe}_3)_3]]$  (**2**) und – als am leichtesten lösliche Komponente – ein Mono- $\text{AlMe}_3$ -Addukt von TCyTAC (**3**). Während der Reaktion entstand ein Gas, das sich GC-MS-analytisch als Mischung von Methan und Ethan herausstellte. Methan entstammt der redoxneutralen Kondensation von  $(\text{AlMe}_4)^-$ -Einheiten zur Methin-Funktion in **2**. Ethan entsteht mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der oxidativen Kupplung zweier Methylanionen, die sich somit als Ursache des Reduktionsvermögens entpuppen. Bedenkt man das stark negative  $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ -Redoxpotential und die Tatsache, dass  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]$  sogar in der Lage ist, Distickstoff zu reduzieren,<sup>[19]</sup> sind der einfache Zugang zu Komplex **1** und seine Stabilität ebenso überraschend wie die Tatsache, dass die Redoxkomponenten  $\text{Sm}^{3+}$  und  $\text{CH}_3^-$  nebeneinander ausgleichend im Ausgangskomplex  $[\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3]$  vorliegen. Der Redoxprozess wird also durch die Base TCyTAC initiiert, die selbst nicht redoxaktiv ist, aber offensichtlich die Redoxpotentiale so verschiebt, dass  $\text{CH}_3^-$  als Reduktionsmittel wirken kann. Insofern bestehen hier Par-

[\*] D. Bojer, Dr. A. Venugopal, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammler, Prof. Dr. N. W. Mitzel  
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld  
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)  
Fax: (+49) 521-106-6026  
E-Mail: mitzel@uni-bielefeld.de

[\*\*] Wir danken Peter Mester (NMR-Spektroskopie) und Brigitte Michel (Elementaranalyse) für analytische Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200906952> zu finden.

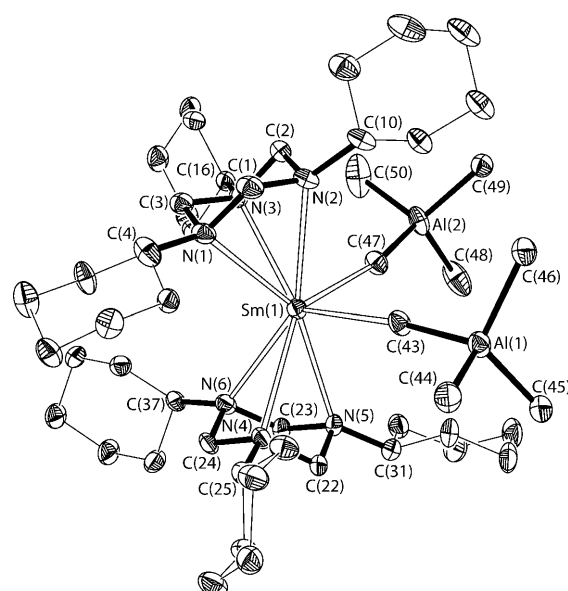


**Scheme 1.** Reaktionswege von  $[\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3]$  mit TCyTAC in Toluol und Benzol.

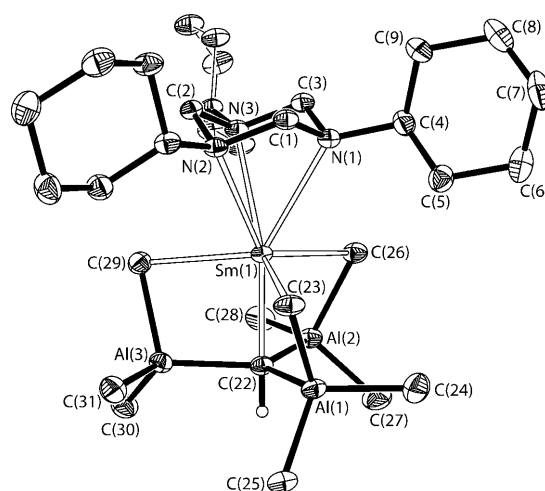
allelen zu Evans'  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Sm}]$ -System, in dem die  $(\text{C}_5\text{Me}_5)^-$ -Anionen als Reduktionsmittel identifiziert wurden.

Aufgrund dieser Parallelen könnte man versucht sein anzunehmen, dass der Raumananspruch des TCyTAC-Liganden eine sterisch induzierte Reduktion auslöst, bei der einer der  $(\text{AlMe}_4)^-$ -Liganden abgespalten und die Haptizität der anderen beiden von  $\eta^2$  zu  $\eta^1$  reduziert wird. Untermuert würde diese Interpretation sogar durch die Molekülstruktur von **1** (Einkristall-Röntgenbeugung, Abbildung 1). Das Samariumatom ist an zwei TCyTAC-Liganden gebunden, deren  $\text{N}_3$ -Ebenen einen Winkel von  $30.9^\circ$  einschließen. Die resultierende sterische Überfrachtung ermöglicht nur eine endständige Koordination der beiden  $(\text{AlMe}_4)^-$ -Anionen, was eine Koordinationszahl von acht am Sm-Atom bedingt. Die Sm-C-Bindungen sind  $2.944(4)$  Å und  $2.951(4)$  Å lang, die Sm-C-Al-Winkel betragen  $174.0(2)$  und  $170.2(2)^\circ$ . Dieser End-on-Koordinationsstyp  $[(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_3]$  wurde bisher nur einmal für einen Lanthan-Tetramethylaluminat-Imino-Amido-Pyridin-Komplex belegt.<sup>[20]</sup> Trotz des größeren La-Atoms ist die La-C-Bindung in jenem Komplex kürzer ( $2.825(7)$  Å), was den sterischen Druck in **1** verdeutlicht, den die beiden TCyTAC-Liganden auf die  $(\text{AlMe}_4)^-$ -Anionen ausüben.

Mit  $[(\text{TCyTAC})\text{Sm}[\text{CH}(\text{AlMe}_3)_3]]$  (**2**) konnten wir eine weitere Verbindung kristallographisch identifizieren (Abbildung 2), die einen Schlüsselschritt im Mechanismus darstellt, wie wir ihn für die Reaktion von  $[\text{M}(\text{AlMe}_4)_3]$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Y}$ ) mit TMTAC postuliert hatten.<sup>[16]</sup> Dies bedeutet, dass der Ersatz von Methyl- durch Cyclohexylgruppen an den  $\text{C}_3\text{N}_3$ -Ringen nicht nur eine Präferenz für Reduktion anstatt C-H-Aktivierung bedingt, sondern auch den Produkttyp des



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1** im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome und Solvensmoleküle sind weggelassen. Die Bindungen zum Sm-Atom sind offen gezeichnet, C-C-Bindungen als dünne Linien. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $[\circ]$ : Sm(1)–N(1) 2.745(4), Sm(1)–N(2) 2.854(4), Sm(1)–N(3) 2.834(3), Sm(1)–N(4) 2.894(3), Sm(1)–N(5) 2.788(4), Sm(1)–N(6) 2.875(4), Sm(1)–C(43) 2.944(4), Sm(1)–C(47) 2.951(4); Al(1)–C(43)–Sm(1)  $174.0(2)$ , Al(2)–C(47)–Sm(1)  $170.2(2)$ , C(43)–Sm(1)–C(47)  $97.9(1)$ , Centr(N(1)–N(3))–Sm–Centr(N(4)–N(6))  $149.1$ , N(1)–Sm(1)–N(2)  $50.5(1)$ , N(2)–Sm(1)–N(3)  $49.0(1)$ , N(1)–Sm(1)–N(3)  $49.9(1)$ , N(2)–Sm(1)–C(43)  $78.1(1)$ , N(2)–Sm(1)–C(47)  $83.8(1)$ , C(44)–Al(1)–C(43)  $112.3(2)$ , C(45)–Al(1)–C(43)  $106.5(2)$ , C(46)–Al(1)–C(43)  $107.4(2)$ .

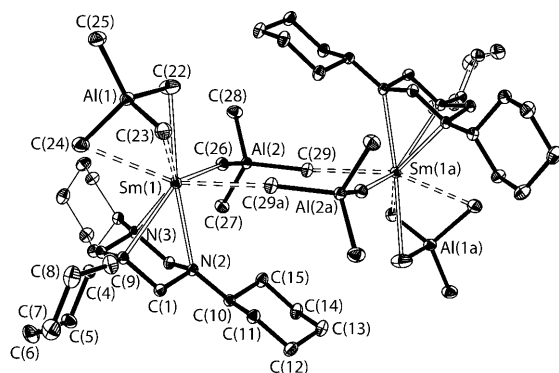


**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **2** im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome, mit Ausnahme von H(22) an C(22), und Solvensmoleküle sind weggelassen. Die Bindungen zum Sm-Atom sind offen gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $[\circ]$ : Sm(1)–C(22)  $2.340(2)$ , Sm(1)–C(23)  $2.637(3)$ , Sm(1)–C(26)  $2.634(3)$ , Sm(1)–C(29)  $2.636(3)$ , Sm(1)–N(1)  $2.724(2)$ , Sm(1)–N(2)  $2.712(2)$ , Sm(1)–N(3)  $2.718(2)$ , C(22)–H(22)  $0.98(3)$ ; Al(1)–C(22)–Al(2)  $119.6(1)$ , Al(2)–C(22)–Al(3)  $121.6(1)$ , Al(1)–C(22)–Al(3)  $118.4(1)$ , Al(2)–C(22)–Sm(1)  $87.9(1)$ , Al(1)–C(22)–Sm(1)  $87.9(1)$ , Al(3)–C(22)–Sm(1)  $87.8(1)$ , Sm(1)–C(22)–H(22)  $179.3(13)$ .

letztgenannten Reaktivitätsmusters beeinflusst. Mit TMTAC fanden wir zwei C-H-Aktivierungsprodukte, [(TMTAC)Sm-(Me<sub>3</sub>AlCH<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AlMe<sub>3</sub>)] und [(TMTAC)Sm]{Sm<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Me)}[(μ<sub>6</sub>-C)[Al(μ<sub>2</sub>-Me)<sub>2</sub>(Me)]<sub>3</sub>[(μ<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>)(μ<sub>2</sub>-Me)AlMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}.<sup>[16]</sup> Beide enthalten formale CH<sub>2</sub><sup>2-</sup>- und (im zweiten Fall) auch C<sup>4-</sup>-Anionen. Dagegen enthält **2** das Tris(aluminat)-Trianion [CH(AlMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> mit einer Methinfunktion (CH<sup>3-</sup>) als wichtigstes Strukturmerkmal. Diese ist an ein Sm- und drei Al-Atome gebunden. Das Kohlenstoffatom nimmt damit eine trigonal-bipyramidale Koordination an, bei der H und Sm die beiden axialen Liganden stellen. Die drei Al-Atome bilden die äquatoriale Ebene, mit Al-C-Al-Winkeln von 118.4(1) und 121.6(1)° und Sm(1)-C(22)-Al-Winkeln zwischen 87.8 und 87.9°. Mit 2.340(2) Å ist der Sm-C(22)-Abstand recht klein und ähnelt bereits dem Sm-C-Abstand im homoleptischen, trikoordinierten [Sm{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub>.<sup>[21]</sup>

Als drittes Produkt der Reaktion wurden farblose Kristalle des Addukts TCyTAC·AlMe<sub>3</sub> (**3**) isoliert, was unseren Erwartungen aufgrund der früher untersuchten Reaktionen von TMTAC mit [Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] entsprach.<sup>[16]</sup> **3** wurde auch mithilfe von Mehrkern-NMR-Spektroskopie identifiziert (einschließlich eines Vergleichs mit einer aus den Komponenten synthetisierten Referenzsubstanz; siehe auch Hintergrundinformationen).

Überraschenderweise erhielten wir ein anderes Reduktionsprodukt, als wir die Reaktion von TCyTAC mit [Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (Schema 1) in einem chemisch nur geringfügig verschiedenen Lösungsmittel – Benzol – ausführten. Wie bei der Reaktion in Toluol beobachtet man in geringen Mengen die Bildung des Samarium(III)-Produkts **2** einer C-H-Aktivierung sowie das begleitende Addukt **3**, doch das Hauptprodukt ist eine andere Samarium(II)-Verbindung, nämlich **4**. Aus der Charakterisierung mit Elementaranalytik und Röntgenbeugung am Einkristall (Abbildung 3) ergibt sich, dass **4** ein Sm-Atom enthält, das nur an einen TCyTAC-Liganden und an zwei (AlMe<sub>4</sub>)<sup>-</sup>-Anionen gebunden ist. Die Verbindung liegt als inversionssymmetrisches Dimer vor, weil



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von **4** im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome und Solvensmoleküle sind weggelassen. Die Bindungen zu Sm-Atomen sind offen und solche > 3 Å gestrichelt gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sm(1)–N(1) 2.754(1), Sm(1)–N(2) 2.811(1), Sm(1)–N(3) 2.727(1), Sm(1)–C(22) 2.890(1), Sm(1)–C(23) 3.225(1), Sm(1)–C(24) 3.098(1), Sm(1)–C(26) 2.976(1), Sm(1)–C(29a) 3.008(1); C(22)–Sm(1)–C(24) 66.1(3), C(26)–Sm(1)–C(29a) 82.2(2), Sm(1)–C(26)–Al(2) 169.0(1), Sm(1)–C(29a)–Al(2a) 167.1(1).

zwei verbrückende (AlMe<sub>4</sub>)<sup>-</sup>-Anionen jeweils η<sup>1</sup>-gebunden zwei Sm-Atome verknüpfen, wobei ein achteckriger Ring entsteht. Anders als bei **1** ist hier keine sterische Überfrachtung an den Sm-Atomen zu erkennen. Dies zeigt sich insbesondere durch die Tatsache, dass je ein terminaler Aluminatligand an jedem Sm-Atom einen asymmetrischen η<sup>3</sup>-Bindungsmodus annimmt – mit Sm-C-Abständen von 2.890(2) Å für Sm(1)–C(22), 3.098(1) Å für Sm(1)–C(24) und 3.225(1) Å für Sm(1)–C(23). So ergibt sich wiederum eine Koordinationszahl von acht (wie in **1**), was bedeutet, dass die Bindungsisomerie der (AlMe<sub>4</sub>)<sup>-</sup>-Liganden das Auffüllen der Koordinationssphäre des Sm-Atoms ermöglicht, die durch die anderen Liganden vorgegeben ist.

**4** kann also als Dimer von **1** unter Verlust eines TCyTAC-Liganden pro Metallatom interpretiert werden. Die sterisch entspanntere Situation in der Koordinationssphäre der Sm-Atome wirft die Frage auf, ob das SIR-Konzept in diesen Fällen überhaupt zur Erklärung der Reaktivität herangezogen werden kann. Obwohl nicht nahe liegend, kann nicht ausgeschlossen werden, dass in einem ersten Schritt **1** entsteht, das anschließend unter Verlust zweier Einheiten TCyTAC in **4** übergeht. Das Auftreten eines Gleichgewichts zwischen **1** und **4** ist unwahrscheinlich, weil wir bis jetzt jeweils nur eine der beiden Verbindungen aus unterschiedlichen Reaktionsansätzen isolieren konnten.

Die bevorzugte Bildung von Samarium(II)-Verbindungen findet ihre Erklärung auch im größeren Ionenradius von Sm<sup>II</sup>, weil dieses besser an die Poly-N-Liganden bindet. Dies ist vergleichbar mit der Situation bei [Yb{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub>, das mit dem NMe<sub>2</sub>-donorfunktionalisierten Indenderivat 1-(Me<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> in einer analogen spontanen Redoxreaktion unter Bildung von N<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und [Yb<sup>II</sup>{1-(Me<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>}]<sub>2</sub> reagiert.<sup>[22]</sup> Die im Falle von **1** und **4** zu überwindenden Sm<sup>3+</sup>/Sm<sup>2+</sup>-Redoxpotentiale sind jedoch erheblich höher.

Entgegen den Erwartungen zeigen die hier beschriebenen Untersuchungen, dass bei Reaktionen von [Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] mit der neutralen, tripodalen Stickstoffpolybase 1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan nicht nur C-H-Aktivierungs- sondern auch Reduktionsprozesse ablaufen. Solche baseninduzierten Reduktionen waren in der Organosamarium-Chemie zuvor unbekannt und bilden einen vielversprechenden Ansatz für weitere Organolanthanoid-Redoxchemie. Die Tatsache, dass die weniger sperrige Base 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan ausschließlich zu C-H-Aktivierungsprodukten führt, nicht aber zu Redoxprozessen, wie sie hier beschrieben wurden, zeigt die Bedeutung des sterischen Anspruchs der Reaktionspartner, was nun noch detaillierter untersucht werden muss. Das Ziel ist, diesen Reaktionstyp auf andere f-Elementverbindungen zu übertragen und Bedingungen für eine Steuerung der Selektivität zugunsten der baseninduzierten Reduktion (einschließlich einer Feinabstimmung der Redoxpotentiale der Lanthanoidionen) oder der C-H-Aktivierung zu finden.

## Experimentelles

Alle Experimente wurden unter striktem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit in Argon-Inertgasatmosphäre unter Verwendung

spezieller Schlenk- und Handschuhstechniken sowie unter Verwendung frisch absolutierter Lösungsmittel durchgeführt.  $[\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3]$  und 1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan wurden nach bekannten Verfahren präpariert.<sup>[23,24]</sup>

$[(\text{TCyTAC})_2\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_2]$  (**1**),  $[(\text{TCyTAC})\text{Sm}[\text{CH}(\text{AlMe}_3)_3]]$  (**2**) und  $\text{TCyTAC} \cdot \text{AlMe}_3$  (**3**): In einem Handschuhkasten wurde eine Lösung von  $[\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3]$  (206 mg, 0.5 mmol) in 10 mL Toluol langsam mit festem TCyTAC (333 mg, 1.00 mmol) versetzt. Dabei fand ein sofortiger Farbumschlag von Gelb nach Rot und dann zu Dunkelbraun statt, der von Gasentwicklung begleitet war. Nach 3 d Rühren war die Reaktionsmischung dunkelgrün und wurde filtriert. Die klare, grüne Lösung wurde auf 3 mL eingengt und der Kristallisation bei Raumtemperatur überlassen, bei der binnen 3 d wohlgeformte Kristalle von **1** erhalten wurden. Die verbleibende Lösung wurde auf 1 mL eingengt, was zur Kristallisation von gelbem **2** führte. Farblose Kristalle von **3** wurden nach Abkühlung der Mutterlauge auf  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Ausb.: **1**: 238 mg (48%), **2**: 83 mg (21%), **3**: 28 mg (7%). Elementaranalyse (%): ber. für **1** ( $\text{C}_{50}\text{H}_{102}\text{Al}_3\text{N}_6\text{Sm}$ ): C 60.56, H 10.37, N 8.47; gef.: C 60.22, H 9.79, N 8.14. – NMR von **3**:  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.22$  (s, 9H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.95–1.72 (m, 10H,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CHN}$ ) 2.65 (br. s, 3H,  $\text{CH-N}$ ), 3.40 und 3.95 ppm (br. s, 6H,  $\text{N-CH}_2\text{-N}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.1$  (s,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.1 (s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHN}$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2\text{-CHN}$ ), 59.7 ( $\text{CH-N}$ ), 67.8 ppm ( $\text{N-CH}_2\text{-N}$ );  $^{27}\text{Al}$ -NMR (130 MHz,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 178$  ppm.

**2**, **3** und  $[(\text{TCyTAC})\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_2]$  (**4**): Die Reaktion wurde wie in oben beschriebener Prozedur in Benzol durchgeführt, wobei nur ein Äquivalent TCyTAC zum Einsatz kam (167 mg, 0.5 mmol). Die Beobachtungen des Farbwechsels und der Gasentwicklung waren analog. Die Reaktionslösung wurde auf 3 mL eingengt, was zur Kristallisation von dunkelgrünem **4** über Nacht bei Raumtemperatur führte. Nach weiterem Konzentrieren und schrittweiser Abkühlung der Lösung wurden **2** und **3** als kristalline Präzipitate erhalten. Ausb.: **4**: 363 mg (55%), **2**: 87 mg (22%), **3**: 14 mg (11%); Elementaranalyse (%): ber. für **4** ( $\text{C}_{58}\text{H}_{126}\text{Al}_4\text{N}_6\text{Sm}_2$ ): C 52.92, H 9.65, N 6.38; gef.: C 52.89, H 9.63, N 6.20.

Kristallstrukturbestimmungen: Röntgenbeugungsintensitäten wurden mit einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer an unter inertem Öl präparierten Kristallen vermessen;  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ . Kristalldaten für **1**:  $\text{C}_{50}\text{H}_{102}\text{Al}_3\text{N}_6\text{Sm}_2(\text{C}_7\text{H}_8)$  ( $M_r = 1175.95$ );  $T = 100(2) \text{ K}$ ; monoklin,  $Pn$ ,  $a = 19.2521(2)$ ,  $b = 14.4899(1)$ ,  $c = 23.3100(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.8663(5)^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $\theta_{\text{max}} = 30.0^\circ$ ; 154290 gemessene Reflexe, 36742 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.068$ );  $R$ -Werte:  $R_1 = 0.0438$ ,  $wR_2 = 0.0975$  [ $I > 2\sigma(I)$ ];  $R_1 = 0.0520$ ,  $wR_2 = 0.1024$  (alle Daten);  $\rho_{\text{max/min}} = 3.65/-1.49 \text{ e \AA}^{-3}$ ; Fehlordnung von C(5) bis C(9) auf zwei Positionen (64:36); der Kristall war sowohl racemisch wie pseudoeidrisch verzwilligt (BASF-Faktoren: 0.0562/0.4194/0.0572). – Kristalldaten für **2**:  $\text{C}_{37}\text{H}_{73}\text{Al}_3\text{N}_3\text{Sm}$  ( $M_r = 791.27$ );  $T = 100(2) \text{ K}$ ; monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 11.1380(2)$ ,  $b = 19.2583(3)$ ,  $c = 19.9265(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.3559(9)^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $\theta_{\text{max}} = 30.0^\circ$ ; 81202 gemessene Reflexe, 12106 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.064$ );  $R$ -Werte:  $R_1 = 0.0329$ ,  $wR_2 = 0.0701$  [ $I > 2\sigma(I)$ ];  $R_1 = 0.0531$ ,  $wR_2 = 0.0761$  (alle Daten);  $\rho_{\text{max/min}} = 2.10/-0.71 \text{ e \AA}^{-3}$ . – Kristalldaten für **3**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{AlN}_3$  ( $M_r = 405.63$ );  $T = 100(2) \text{ K}$ ; monoklin,  $P2_1/n$ ;  $a = 10.6018(2)$ ,  $b = 10.9947(3)$ ,  $c = 21.6911(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.2031(14)^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $\theta_{\text{max}} = 30.0^\circ$ ; 48795 gemessene Reflexe, 7174 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.045$ );  $R$ -Werte:  $R_1 = 0.0399$ ,  $wR_2 = 0.0986$  [ $I > 2\sigma(I)$ ];  $R_1 = 0.0548$ ,  $wR_2 = 0.1061$  (alle Daten);  $\rho_{\text{max/min}} = 0.36/-0.31 \text{ e \AA}^{-3}$ . – Kristalldaten für **4**:  $\text{C}_{58}\text{H}_{126}\text{Al}_4\text{N}_6\text{Sm}_2 \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_6)$  ( $M_r = 1628.70$ );  $T = 100(2) \text{ K}$ ; triklin,  $P\bar{1}$ ;  $a = 11.5112(9)$ ,  $b = 11.9251(12)$ ,  $c = 15.9519(17) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 94.901(9)^\circ$ ,  $\beta = 94.817(9)^\circ$ ,  $\gamma = 91.558(8)^\circ$ ;  $Z = 1$ ,  $\theta_{\text{max}} = 30.0^\circ$ ; 85054 gemessene Reflexe, 12645 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.029$ );  $R$ -Werte:  $R_1 = 0.0172$ ,  $wR_2 = 0.0374$  [ $I > 2\sigma(I)$ ];  $R_1 = 0.0231$ ,  $wR_2 = 0.0398$  (alle Daten);  $\rho_{\text{max/min}} = 0.87/-0.56 \text{ e \AA}^{-3}$ . Programme: G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1997. CCDC 752100 (**1**), 752101 (**2**), 752102 (**3**) und 752103 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentli-

chung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Eingegangen am 9. Dezember 2009

Online veröffentlicht am 28. Februar 2010

**Stichwörter:** C-H-Aktivierung · Samarium · Lanthanoide · Reduktionen · Sterische Hinderung

- [1] G. Meyer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5040–5042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4962–4964.
- [2] a) W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3425–3449; b) W. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 263–283; c) G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 93–107.
- [3] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 123–124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 133–135.
- [4] W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11749–11750.
- [5] F. Jaroschik, F. Nief, L. Richard, X.-F. Le Goff, *Organometallics* **2007**, *26*, 1123–1125.
- [6] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, S. Dechert, A. A. Fagin, H. Schuhmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3268–3270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3176–3178.
- [7] F. Jaroschik, A. Momin, F. Nief, X.-F. Le Goff, G. B. Deacon, P. C. Junk, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1137–1141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1117–1121.
- [8] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. Maron, A. V. Protchenko, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1510–1513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1488–1491.
- [9] R. A. Flowers II, *Synlett* **2008**, 1427–1439.
- [10] a) L. R. Morss, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 827–841; b) L. J. Nugent, R. D. Baybarz, J. L. Burnett, J. L. Ryan, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1528–1539.
- [11] A. M. Bond, G. B. Deacon, R. H. Newnham, *Organometallics* **1986**, *5*, 2312–2316.
- [12] W. J. Evans, B. L. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119–2136.
- [13] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7423–7424.
- [14] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9273–9282.
- [15] C. Ruspici, J. R. Moss, M. Schürmann, S. Harder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6386–6391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6290–6295.
- [16] A. Venugopal, I. Kamps, D. Bojer, A. Mix, A. Willner, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2009**, 5755–5765.
- [17] a) L. C. H. Gerber, E. Le Roux, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9555–9564; b) H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5437–5440; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5303–5306.
- [18] Von den Triazacyclohexanen ist eine umfangreiche Koordinationschemie bekannt,<sup>[18a]</sup> sie zeigen aber auch interessante Facetten in ihrer Carbanionchemie!<sup>[18b,c]</sup> a) R. D. Köhn, Z. D. Pan, G. Kociok-Köhn, M. F. Mahon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2344–2347; b) D. Bojer, I. Kamps, X. Tian, A. Hepp, T. Pape, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4254–4257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4176–4179; c) I. Kamps, I. Langlitz, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2009**, 8363–8369.
- [19] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877–6879.
- [20] M. Zimmermann, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3187–3191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3126–3130.



- [21] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1007–1009.
- [22] E. Sheng, S. Zhou, S. Wang, G. Yang, Y. Wu, Y. Feng, L. Mao, Z. Huang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2923–2932.
- [23] E. Zangrando, G. Poggi, A. G. Giumanini, G. Verardo, *J. Prakt. Chem.* **1987**, 329, 195–202.
- [24] a) W. J. Evans, R. Anwender, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, 14, 1107–1109; b) M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8784–8800, zit. Lit.
-