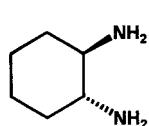


7

$\Delta G$  [kJ M<sup>-1</sup>]

Ni<sup>2+</sup> 43.6

Cu<sup>2+</sup> 64.3



8

$\Delta G$  [kJ M<sup>-1</sup>]

Ni<sup>2+</sup> 45.0

Cu<sup>2+</sup> 63.5

Schema 2. Freie Enthalpien der Assoziation von 7 und 8 mit Ni<sup>2+</sup> und Cu<sup>2+</sup>.<sup>[15]</sup>

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*, Marcell 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.

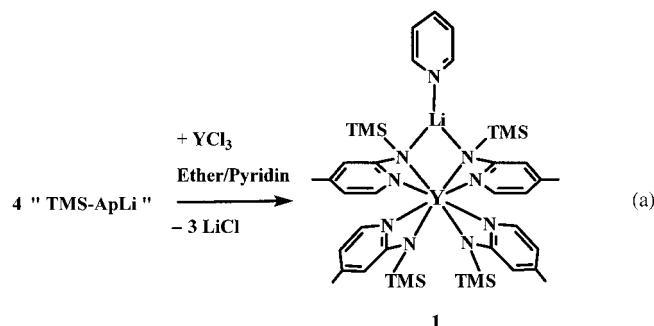
- [11] H.-J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6442.
- [12] F. Garcia-Tellado, S. Goswami, S. K. Chang, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7393.
- [13] C. Vincent, E. Fan, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4269.
- [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<sup>[1]</sup> spielen Amidometall-Komplexe<sup>[2]</sup> bisher nur eine untergeordnete Rolle.<sup>[3]</sup> Es wurden nur wenige Beispiele dieser reaktiven Verbindungsklasse beschrieben.<sup>[3, 4]</sup> 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.<sup>[5]</sup> 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 YCl<sub>3</sub> 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. Komplexbildung, 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.

Aminopyridinato-Komplexe der frühen Übergangsmetalle sind selten,<sup>[6]</sup> und Verbindungen mit Metallen der Gruppe 3 sowie entsprechende Lanthanoid-Komplexe wurden bisher nicht beschrieben. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** zeigt zwei Signalsätze für die Aminopyridinato-Liganden (vgl. Tabelle 1), was mit der Koordination des Lithiums zu erklären ist und durch die Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> bestätigt wird (Abb. 1). Das Lithium ist sterisch abgeschirmt und dreifach

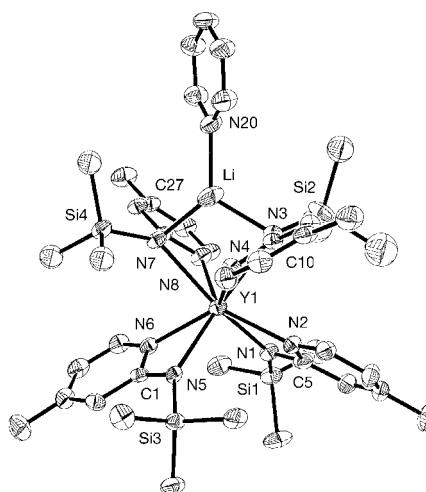
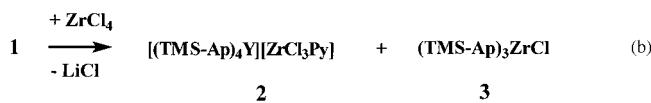
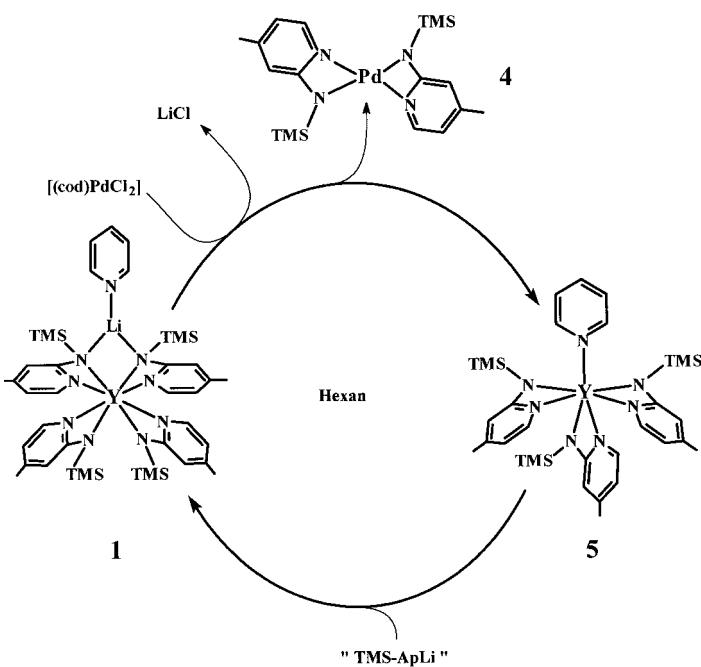


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: N1-Y 2.448(5), N2-Y 2.448(5), N3-Li 2.057(14), N3-Y 2.620(6), N4-Y 2.572(6), N5-Y 2.442(5), N6-Y 2.497(6), N7-Li 2.03(2), N7-Y 2.569(5), N8-Y 2.508(6), N20-Li 2.01(2), N1-Y-N2 56.3(2), N5-Y-N6 55.9(2), N8-Y-N7 54.5(2), N4-Y-N3 52.9(2), N20-Li-N7 129.0(7), N20-Li-N3 119.7(8), N7-Li-N3 111.1(7).

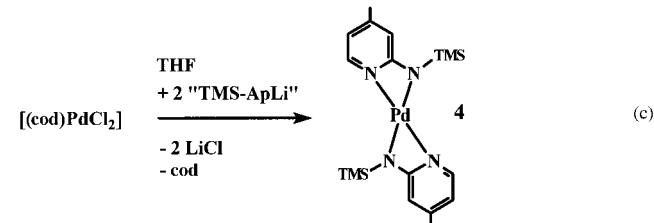
planar koordiniert (Winkelsumme  $360^{\circ}$ ).<sup>[8]</sup> Wegen der Brückenfunktion der Amidostickstoff-Atome ist in den Li-koordinierten TMS-Ap-Liganden die Y-N<sub>Pyridin</sub>-Bindung signifikant kürzer als die Y-N<sub>Amido</sub>-Bindung. Die Yttrium-Stickstoff-Bindungslängen der beiden anderen Aminopyridinato-Liganden sind gleich lang und belegen einen delokalisierten Bindungsmodus.<sup>[9]</sup> Bei der Umsetzung von **1** mit  $ZrCl_4$  wird das komplexierte Lithium durch eine  $ZrCl_3$ -Einheit ersetzt, und es bildet sich der ebenfalls farblose und extrem instabile Y-Zr-Heterobimetallkomplex **2** [Gl. (b)]. Über **2** als Zwi-



schenstufe einer Ligandenübertragung vom Yttrium zum Zirconium entsteht als Neben- bzw. Zerfallsprodukt die Verbindung  $[(TMS-Ap)_3ZrCl]$  **3**. Ein vergleichbarer Ligandentransfer ermöglicht auch den Zugang zu Palladiumkomplexen. Die Umsetzung von **1** mit  $[(cod)PdCl_2]$  in Hexan (Schema 1, oberer Teil) führt zu  $[(TMS-Ap)_2Pd]$  **4** und zu  $[(TMS-Ap)_3YPy]$  **5**. Diese Reaktion erscheint im Vergleich zur Direktsynthese [Gl. (c)] umständlich, kann aber effektiver gestaltet werden, da sich Verbindung **5** in Gegenwart von „TMS-ApLi“ zu **1** umwandelt (Schema 1 unterer Teil).<sup>[10]</sup> Letzteres lässt sich mit der koordinativen Ungesättigkeit



Schema 1. Yttrat-vermittelte Synthese von  $[(TMS-Ap)_2Pd]$  **4**.



von **5** erklären.<sup>[11]</sup> Die Ligandenübertragung kann dann erneut erfolgen und eine cyclische Reaktionsführung ist möglich. Hierzu wurde **1** bei Temperaturen unter  $0^{\circ}\text{C}$  äquimolar mit  $[(cod)PdCl_2]$  in Hexan umgesetzt, nach 12 Stunden wurde ein Äquivalent „TMS-ApLi“ und nach weiteren zwölf Stunden ein Äquivalent  $[(cod)PdCl_2]$  zugefügt. Die letzten zwei Schritte wurden je zweimal wiederholt, woraufhin nach Aufarbeitung 1.25 Äquivalente an **4** isoliert wurden. Das entspricht einer Umsatzzahl (TON) von 2.5 bezogen auf die Ligandenübertragung. Die sequentielle Zugabe der Edukte und ein Überschuss an  $[(cod)PdCl_2]$  sind essentiell, um **4** katalytisch herzustellen. Wir erklären dies damit, daß die Reduktion von  $[(cod)PdCl_2]$  in Gegenwart von „TMS-ApLi“, die schon bei tiefen Temperaturen in Hexan stattfindet, so unterdrückt werden kann. Beim Kontrollexperiment ohne **1** als Katalysator entsteht kein **4**; die Umsetzung von „TMS-ApLi“ und  $[(cod)PdCl_2]$  in Hexan bei tiefen Temperaturen ( $-78$  bis  $0^{\circ}\text{C}$ ) ergibt nach Aufarbeitung neben kolloidalem Palladium nur die Edukte. Bei Temperaturen oberhalb von  $10^{\circ}\text{C}$  entsteht vorwiegend kolloidales Palladium. In THF kann **4** bei einer Temperatur von  $-30^{\circ}\text{C}$  durch Direktsynthese in 48 % Ausbeute erhalten werden [Gl. (c)].<sup>[12]</sup>

Der Komplex **4** ist eine orange, kristalline Verbindung, deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einen einfachen, für den TMS-Ap-Liganden typischen Signalsatz aufweist (Tabelle 1). Die durch Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> bestimmte Molekülstruktur (Abb. 2)

Tabelle 1. Ausgewählte analytische Daten von **1**, **2**, **4** und **5**.

|   |
|---|
| <b>1:</b> $C_{41}H_{65}LiN_5Si_4Y \cdot 0.5 C_4H_{10}O$ (929.28): Ber. C 55.58, H 7.59, N 13.57; gef. C 55.53, H 7.58, N 13.42; $^1H$ -NMR ( $D_6$ /Toluol, 298 K): $\delta$ = 8.19 (d, 2H, o-H, Py), 7.65 (br., 2H, Ap), 6.79 (t, 1H, p-H, Py), 6.46 (m, 2H, m-H, Py), 6.3–6.5 (br., 5H, Ap), 1.8 (br., 12H, Me), 0.06 (br., 36H, SiMe <sub>3</sub> , Ap).     |
| <b>2:</b> $C_{41}H_{65}Cl_3N_5Si_4YZr$ (1082.85): Ber. C 45.48, H 6.05, N 11.64, Zr 8.42; gef. C 45.52, H 6.07, N 11.51, Zr 9.07. Da sich die Verbindung <b>2</b> nicht unzersetzt löst, ist eine eindeutige NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht möglich.  |
| <b>4:</b> $C_{18}H_{30}N_4PdSi_2$ (465.05): Ber. C 46.49, H 6.50, N 12.05; gef. C 46.78, H 6.56, N 12.09; $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 303 K): ( $\delta$ ) = 7.50 (d, $J$ = 5.6 Hz, 1H, H-6, Ap), 5.75 (s, 1H, H-3, Ap), 5.57 (d, $J$ = 5.6 Hz, 1H, H-5, Ap), 1.72 (s, 3H, Me), 0.32 (s, 9H, SiMe <sub>3</sub> ).   |
| <b>5:</b> $C_{32}H_{50}N_7Si_3Y$ (705.96): Ber. C 54.44, H 7.14, N 13.89; gef. C 54.92, H 7.15, N 13.31; $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 303 K): $\delta$ = 8.75 (d, $J$ = 4.5 Hz, 2H, o-H, Py), 7.74 (s, 3H, Ap), 6.82 (m, 1H, p-H, Py), 6.52 (m, 2H, m-H, Py), 6.35 (s, 3H, Ap), 5.98 (d, $J$ = 1.2 Hz, 3H, Ap), 1.82 (s, 9H, Me), 0.28 (s, 27H, SiMe <sub>3</sub> ). |

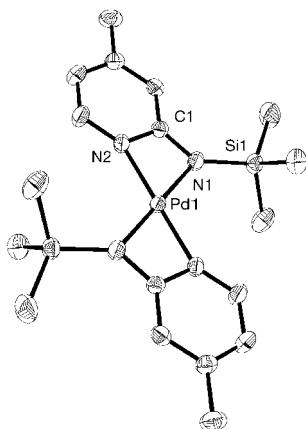


Abb. 2. Molekülstruktur von **4** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: N1-Pd 2.054(2), N2-Pd 2.017(3), N2'-Pd-N1 114.55(9), N2-Pd-N1 65.45(9). Bezeichnete und entsprechende nicht bezeichnete Atome stehen über folgende Symmetrieeoperation in Beziehung:  $-x, -y, -z$ .

zeigt zwei transoid-koordinierte Aminopyridinato-Liganden und eine planare Koordinationsgeometrie am Palladium. Die beiden, sich drastisch unterscheidenden N-Pd-N Winkel ( $114.55(9)^\circ$  bzw.  $65.45(9)^\circ$ ) bestätigen, daß ein stark gespannter Komplex vorliegt. Der Pd-N<sub>Pyridin</sub>-Abstand (2.017(3) Å) ist kürzer als der Pd-N<sub>Amido</sub>-Abstand (2.054(2) Å), was den delokalisierten Bindungsmodus belegt. Komplex **5** ist eine farblose, kristalline Verbindung, deren Elementaranalyse mit der Zusammensetzung der in Schema 1 aufgeführten Struktur übereinstimmt. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt neben den Resonanzen für koordiniertes Pyridin einen für Trisaminopyridinato-Komplexe<sup>[6b,f]</sup> typischen einfachen Signalsatz für die Aminopyridinato-Liganden (Tabelle 1). Schema 1 zeigt Vorstellungen zum Mechanismus der Yttrat-katalysierten Ligandenübertragung. Wir nehmen auch hier, analog zur Umsetzung der Verbindung **1** mit  $ZrCl_4$ , einen instabilen und nicht isolierten Y-Pd-Komplex als Zwischenstufe an.

Gegenwärtig untersuchen wir, ob in den Fällen, in denen die Direktsynthese versagt, der Yttrat-vermittelte Transfer die Methode der Wahl zur Synthese von Amidokomplexen später Übergangsmetalle ist. Des Weiteren versuchen wir herauszufinden, wie die Ligandenübertragung gezielt unterbunden werden kann, um stabile heterodinukleare Komplexe zu erhalten.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

**1:** Eine Lösung von 4-Methyl-2-(trimethylsilylamino)pyridin<sup>[6a]</sup> (2.86 mL, 13.44 mmol) in Ether (40 mL) wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  langsam mit einer Lösung von  $nBuLi$  in Hexan (2.5 M, 5.4 mL, 13.44 mmol) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene „TMS-ApLi“-Lösung wurde zu einer Suspension von  $YCl_3$  (656 mg, 3.36 mmol) in Ether (20 mL) und Pyridin (407  $\mu\text{L}$ , 5.04 mmol) gegeben. Da **1** lichtempfindlich ist, wurde das Reaktionsgefäß abgedunkelt. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Ether/Hexan aufgenommen. Nach Kristallisierung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhielt man einen farblosen kristallinen Feststoff (1.92 g, 64%). Schmp.: 109°C.

**2:** Eine Suspension von  $ZrCl_4$  (141 mg, 0.6 mmol) in Ether (5 mL) wurde mit einer Lösung von **1** (540 mg, 0.6 mmol) in Ether (10 mL) versetzt. Die Lösung verfärbte sich sehr schnell gelblich. Man filtrierte, wusch den Rückstand, engte das Filtrat im Vakuum stark ein und füllte durch Zugabe von Hexan Verbindung **2** (400 mg, 61%) als weißes Pulver aus. Schmp. (Zers.): 178°C. Aus der Mutterlauge (Hexan/Ether) kristallisierte [(TMS-Ap)<sub>3</sub>ZrCl] **3** (30 mg, 22%). Schmp.: 268°C.

Synthese von **4** durch Yttrat-vermittelten Ligandentransfer: Eine Lösung von **1** (892 mg, 1 mmol) in Hexan (10 mL) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von [(cod)PdCl<sub>2</sub>] (285 mg, 1 mmol) in Hexan (10 mL) gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde abgedunkelt und bis zur Aufarbeitung zwischen 0 und  $-78^\circ\text{C}$  gehalten. Nach 12 h Rühren wurde die Reaktionslösung mit 1 mmol „TMS-ApLi“ (Herstellung wie bei **1** beschrieben) und nach weiteren 12 h mit 1 mmol [(cod)PdCl<sub>2</sub>] (285 mg, 1 mmol) versetzt. Die letzten zwei Schritte wurden zweimal wiederholt. Nach weiteren 12 h wurde vom gebildeten LiCl abfiltriert, der Rückstand dreimal mit Hexan extrahiert und das Filtrat eingeengt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  bildeten sich orange Nadeln von **4** (580 mg, 1.25 mmol).

Direktsynthese von **4**: Eine Lösung von „TMS-ApLi“ (hergestellt aus 425  $\mu\text{L}$  (2 mmol) TMS-ApH, 0.8 mL  $nBuLi$  in Hexan (2.5 M, 2 mmol) und THF (20 mL) wie bei **1** beschrieben) wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  zu 286 mg (1 mmol) [(cod)PdCl<sub>2</sub>] in THF (20 mL) gegeben. Nach 12 h bei  $-30^\circ\text{C}$  wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen. Vom LiCl wurde abfiltriert und die vereinigten Filtrate im Vakuum eingeengt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisierte **4** (226 mg, 48%).

Eingegangen am 8. September, veränderte Fassung am 20. November 1997 [Z 10901]

**Stichwörter:** Amido-Komplexe • N-Liganden • Palladium • Synthesemethoden • Yttrium

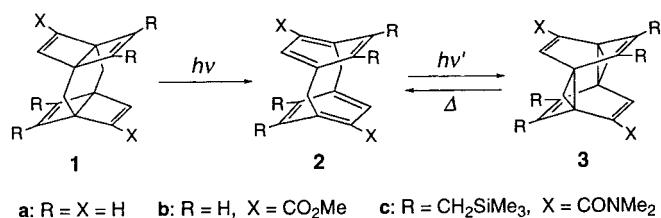
- [1] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts, Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, **1996**.
- [2] Amidometall-Komplexe entsprechend der Definition in: M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*; Ellis Norwood Ltd., Chichester, **1980**.
- [3] Amidokomplexe wurden als wichtige Zwischenstufen der Palladium-katalysierten Arylaminierung nachgewiesen: J. F. Hartwig, *Synlett* **1997**, 329–340.
- [4] a) M. D. Fryzuk, C. D. Montgomery, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 95, 1–40; b) J. V. Cuevas, G. Garcia-Herbosa, A. Muñoz, S. Garcia-Granda, D. Miguel, *Organometallics* **1997**, 16, 2220–2222; c) M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4206–4207; d) *ibid.* **1995**, 117, 4708–4709; e) L. A. Villanueva, K. A. Abboud, J. M. Boncella, *Organometallics* **1994**, 13, 3921–3931; f) J. M. Boncella, L. A. Villanueva, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 465, 297–304; g) J. Ruiz, M. T. Martinez, C. Vincente, G. Garcia, G. López, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1993**, 12, 4321–4326; h) P. Espinet, M. Y. Alonso, G. Garcia-Herbosa, J. M. Ramos, Y. Jeannin, M. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2501–2507; i) A. L. Seligson, R. L. Cowan, W. C. Troglar, *ibid.* **1991**, 30, 3371–3381.
- [5] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539; b) *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 581–586; c) *ibid.* **1968**, 45, 643–654.

- [6] Verbindungen der 4. Nebengruppe: a) R. Kempe, P. Arndt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2644–2649; b) R. Kempe, S. Brenner, P. Arndt, *Organometallics* **1996**, *15*, 1071–1074; c) M. Oberthür, P. Arndt, R. Kempe, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1087–1091; d) H. Fuhrmann, S. Brenner, P. Arndt, R. Kempe, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6742–6745; e) A. Spannenberg, P. Arndt, M. Oberthür, R. Kempe, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, *623*, 389–393; f) M. Oberthür, G. Hillebrand, P. Arndt, R. Kempe, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 789–794; Verbindungen der 5. Nebengruppe: g) J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, A. L. Spek, N. Veldman, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2062–2066; h) M. Polamo, M. Leskelä, *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 449–454; i) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4345–4349.
- [7] Röntgenstrukturanalysen von **1** und **4**: STOE-IPDS-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ , Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinstes-Quadrat-Verfahren gegen F<sup>2</sup> (SHELXL-93: G. M. Sheldrick, noch unveröffentlicht.), Strukturdarstellung: XP (Siemens), Verbindung **1**:  $0.7 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}$ , farblose Prismen, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, monoklin,  $a = 12.195(2)$ ,  $b = 22.055(3)$ ,  $c = 22.071(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.60(2)^\circ$ ,  $V = 5884(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.104 \text{ g cm}^{-3}$ , 16848 gemessene, 8683 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 3876 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.066$ ,  $wR^2$  (alle Daten) = 0.176, 499 Parameter; Verbindung **4**:  $0.3 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}$ , orange Prismen, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, monoklin,  $a = 7.773(11)$ ,  $b = 11.644(2)$ ,  $c = 12.372(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.360(11)^\circ$ ,  $V = 1119.5(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.380 \text{ g cm}^{-3}$ , 3289 gemessene, 1714 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 1366 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.026$ ,  $wR^2$  (alle Daten) = 0.066, 175 Parameter. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no CCDC-179-100685“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Beispiele für dreifach koordiniertes Li: a) M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302–304; b) L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Punk, C. L. Raston, B. W. Skeleton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 133; c) P. G. Willard, M. A. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9671–9673; d) H. Görts, B. Neumüller, A. Scholz, J. Scholz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 732–735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 673–676.
- [9] Die negative Ladung der Aminopyridinato-Liganden ist nicht am Amidostickstoffatom lokalisiert.
- [10] Verbindung **5** ist durch Transmetallierung aus  $\text{YCl}_3$  und drei Äquivalenten „TMS-ApLi“ (Ether/Pyridin) nicht zugänglich, hierbei entsteht **1**.
- [11] „at-Komplexe“ werden für Lanthanoid-Ionen außerordentlich häufig beobachtet: a) H. Schumann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 475–493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 474–492; b) R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, H. Schumann in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, **1994**; c) C. J. Schaverien, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 283–362; d) F. T. Edelmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**; e) H. Schumann, J. A. Meerse-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865–986.
- [12] Einem Gutachter wird für einen entsprechenden Hinweis gedankt.

## Ein kinetisch stabilisiertes [1.1]Paracyclophan – Isolierung und Röntgenstrukturanalyse\*\*

Hidetoshi Kawai, Takanori Suzuki, Masakazu Ohkita und Takashi Tsuji\*

Im Jahr 1993 berichteten wir über die Herstellung des ersten [1.1]Paracyclophans, des Bis(methoxycarbonyl)derivats **2b**.<sup>[1]</sup> Die geringe thermische Stabilität von **2b** und dem später hergestellten **2a**<sup>[2]</sup> – beide sind nur in verdünnter Lösung unter  $-20^\circ\text{C}$  haltbar – hat jedoch die Untersuchung ihrer physikalischen ebenso wie ihrer chemischen Eigenschaften weitgehend unmöglich gemacht. Die Instabilität von [1.1]Paracyclophenen scheint aus der Anfälligkeit der Brückenkopfkohlenstoffatome gegenüber der Addition von zahlreichen Reagentien zu folgen, bei der die dem System innenwohnende sterische Beanspruchung erheblich verringert



wird. Daher sollte man erwarten, daß das [1.1]Paracyclophan-Grundgerüst durch die Einführung von Substituenten, die alle vier Brückenkopfpositionen gleichzeitig sterisch abschirmen, kinetisch stabilisiert werden kann. Diese Bedingung zu erfüllen schien im ersten Moment eine ungeheure große Aufgabe zu sein, doch Studien an Molekülmodellen sprachen dafür, daß **2c** ein derart kinetisch stabilisiertes [1.1]Paracyclophan-System sein könnte, bei dem auch die erforderliche Vorstufe **1** präparativ zugänglich sein sollte. Hier berichten wir über die Isolierung und röntgenographische Charakterisierung von **2c** und dessen Umwandlung in das transanulare Additionsprodukt **3c**.

Die Herstellung der Vorstufe **1c** ist in Schema 1 beschrieben. Obwohl die Addition von **5**<sup>[3]</sup> an **6** erheblich langsamer verlief als die von **5** an **4**<sup>[2]</sup>, wurde nach längerer Bestrahlung von **6** in einer gesättigten Lösung von **5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  das *anti*-Bisaddukt **7** erhalten. Die Umwandlung von **7** über **8**<sup>[4]</sup> und **9** in **10** verlief ohne besondere Vorkommnisse, und **10** konnte über **12** in das Diamid **13** überführt werden. Die den Amidgruppen in **13** benachbarten Kohlenstoffatome sind jedoch schon sterisch so gehindert, daß alle unsere Versuche, auf diesem Weg zu **11** zu gelangen, z.B. die Reaktion von **12**<sup>[5]</sup> mit  $\text{PhSeBr}$  und von **13** mit  $\text{KH}/(\text{PhSe})_2$ ,<sup>[6]</sup> erfolglos waren. Angeregt durch die Reaktion von (Phenylselanyl)aminen mit

[\*] Prof. Dr. T. Tsuji, H. Kawai, Prof. Dr. T. Suzuki, Dr. M. Ohkita  
Division of Chemistry, Graduate School of Science  
Hokkaido University, Sapporo 060 (Japan)  
Fax: (+81) 11-746-2557  
E-mail: tsuji@science.hokudai.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research (Nr.08454192) vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.