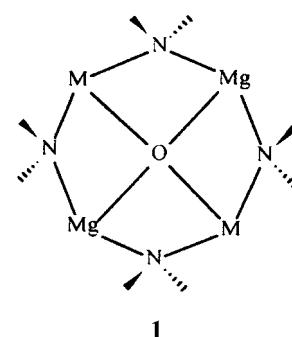


- [3] E. J. Arlman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1937**, *56*, 919–922.
[4] A. Simon, M. Weist, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, *268*, 301–326.
[5] C. C. Addison, J. W. Bailey, S. H. Bruce, M. F. A. Dove, R. C. Hibbert, N. Logan, *Polyhedron* **1983**, *2*, 651–656.
[6] R. C. Hibbert, N. Logan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 865–866.
[7] R. J. Gillespie, R. Kapoor, E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 1203–1210.
[8] K. B. Dillon, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1146–1150.
[9] G. A. Olah, C. W. McFarland, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1374–1378.
[10] M. Mathew, W. Wong-Ng, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 219–223.
[11] R. R. Holmes, R. N. Storey, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2146–2151.
[12] R. Schmutzler in *Advances in Fluorine Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: M. Stacey, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe), Butterworth, London, **1965**, S. 134–140.
[13] R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 648–649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 643–644.
[14] R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 753–756.
[15] R. Minkwitz, S. Schneider, M. Seifert, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1404–1410.
[16] R. Minkwitz, S. Schneider, H. Preut, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 510–512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 494–496.
[17] R. Minkwitz, H. Hartl, C. Hirsch, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1776–1779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1681–1684.
[18] R. Minkwitz, S. Schneider, A. Kornath, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4662–4665.
[19] S. Gevrey, A. Luna, V. Haldys, J. Tortajada, J.-P. Morizur, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2458–2465.
[20] Kristallstrukturanalyse von **1**-SbF₆: Kristalle aus HF, monoklin, Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15), *a* = 684.3(1), *b* = 783.5(1), *c* = 1426.6(2) pm, β = 95.47(1) $^\circ$, *Z* = 4, *V* = 761.4(2) \times 10⁶ pm³; $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.920 g cm⁻³, Kristallabmessungen: 0.22 \times 0.14 \times 0.14 mm³, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 71.069 pm), 20/ ω -Scans, $2\theta_{\text{max}}^{\circ}$ = 65.0 $^\circ$; *T* = 193 K; 2375 gemessene Reflexe, 1421 unabhängige Reflexe, 1134 bei der Verfeinerung berücksichtigte Reflexe, σ -Schranke 2 σ ; Lp- und Absorptionskorrektur (ψ -Scans), $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$ = 5.035 mm⁻¹, min./max. Transmission 0.78/0.91, Strukturlösung: Patterson-Methoden, Differenz-Fourier-Synthesen; SHELLXS-86, SHELLXL-93, PARST, PLATON, MISSYM, 64 freie Parameter, Wasserstoffatome experimentell aus ΔF bestimmt und verfeinert, *R* = 0.0206, *wR* = 0.0501, *R* = $\Sigma ||F_o|| - |F_c|| / \Sigma |F_o||$, Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 für die volle Matrix, min./max. Restelektronendichtheit = –1.073/0.501 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408840 angefordert werden.
[21] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, *44*, 334–340.

Natrium/Magnesium-Amid-Mischmetall-makrocyclen: eine Templatreaktion zur selektiven Zweifachdeprotonierung von Arenen**

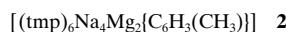
David R. Armstrong, Alan R. Kennedy,
Robert E. Mulvey* und René B. Rowlings

Wir berichteten kürzlich über neue Entwicklungen der Chemie von Metallen des s-Blocks und beschrieben dabei erstmals kationische Ringe mit Metallzentren der Gruppen 1 und 2 sowie anionischen Oxo- und Peroxokernen.^[1] Achtgliedrige makrocyclische Amide mit dem Strukturmotiv **1** (mit Oxokern gezeigt) bestehen aus alternierend angeordneten Stickstoff- und Metallzentren, wobei zwei Lithium- oder zwei Natriumzentren sowie zwei Magnesiumzentren enthalten sind. Die Stickstoffzentren sind Teil der sterisch anspruchsvollen Hexamethyldisilazid(HMDS)- oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperid(TMP)-Liganden. Diese neuartigen Verbindungen können als „inverse“ Kronenetherkomplexe angesehen werden, in denen die Wirt- und Gast-Positionen (Lewis-Säure/Lewis-Base) gegenüber denen gewöhnlicher Kronenetherkomplexe vertauscht sind. Insofern erinnern sie an Mercuracarborane, die erstmals von Hawthorne et al. hergestellt wurden.^[2] Wir zeigen hier, daß auch ein größeres, zwölfgliedriges (N₆Na₄Mg₂)-Ringsystem hergestellt werden kann – ein weiterer Bezug zu den Kronenthern: Legt man die Zahl der Metallzentren im Ring zugrunde, so entspricht das achtgliedrige makrocyclische Amid [12]Krone-4 und der neue Makrocyclus [18]Krone-6. Am interessantesten ist, daß der sechs Metallzentren enthaltende Ring selektiv die zweifach deprotonierten Areneinheiten [C₆H₃(CH₃)]²⁻ (aus Toluol) und C₆H₄²⁻ (aus Benzol) bindet. Die Bildung dieser Dianionen spricht für eine Templatreaktion.



1

Die Komplexe **2** und **3** können einfach und reproduzierbar durch Umsetzen eines Gemisches aus *n*BuNa, Bu₂Mg und



TMPH im Verhältnis 1:1:3 in Kohlenwasserstofflösungen erhalten werden, denen man die Arene im Überschuß zusetzt. Versuche, die Verbindungen durch Umsetzen von Gemischen zu erhalten, in denen die Reaktanten im Verhältnis 2:1:3

[*] Prof. R. E. Mulvey, Dr. D. R. Armstrong, Dr. A. R. Kennedy, R. B. Rowlings
Department of Pure and Applied Chemistry
University of Strathclyde
Glasgow, G1 1XL (Großbritannien)
Fax: (+44) 141-552-0876
E-mail: r.e.mulvey@strath.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Science Research Council (Großbritannien) unterstützt.

vorlagen, das der stöchiometrischen Zusammensetzung in den kristallinen Produkten entspricht, scheiterten an Löslichkeitsproblemen beim Zugeben der Amine.

Sieht man vom Methylsubstituenten des zweifach metallierten Toluolmoleküls ab, so sind die Strukturen von **2** und **3** nahezu gleich.^[3] In Abbildung 1 ist die Struktur von **2** als Aufsicht auf den Makrocyclus gezeigt und in Abbildung 2 die Struktur von **3** als Seitenansicht. Bemerkenswerte Strukturcharakteristika sind: 1) Der stark gefaltete $N_6Na_4Mg_2$ -Ring weist ein Inversionszentrum auf. 2) Das Arenmolekül ist

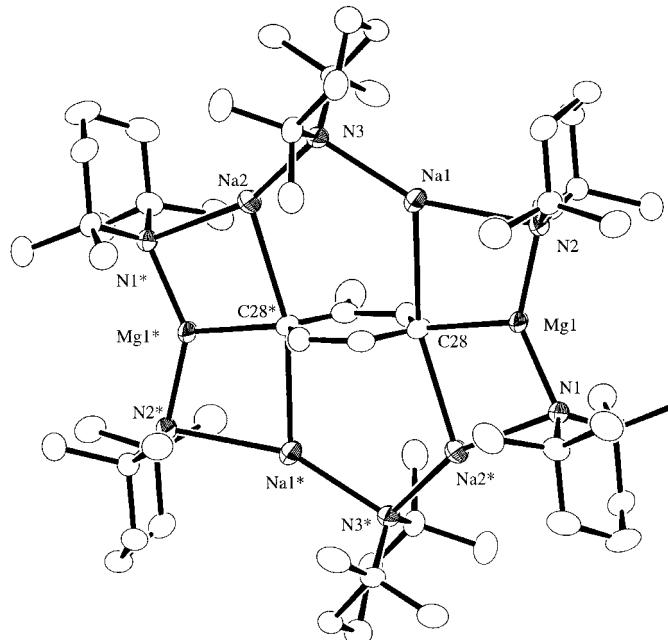


Abbildung 1. Aufsicht auf die Struktur von **2** im Kristall (ohne H-Atome und Fehlordnungskomponente). Ausgewählte Bindungsängen [Å] und Winkel [$^\circ$]: Na1-N2 2.626(2), Na1-N3 2.393(2), Na1-C28 2.691(2), Na2-N3 2.350(2), Na2-N1* 2.596(2), Na2-C28* 2.682(2), Mg1-N1 2.048(2), Mg1-N2 2.051(2), Mg1-C28 2.200(2); N2-Na1-N3 156.25(6), N2-Na1-C28 80.18(6), N3-Na1-C28 123.31(7), N3-Na2-N1* 160.54(6), N3-Na2-C28* 116.54(7), N1*-Na2-C28* 82.36(6), N1-Mg1-N2 142.85(7), N1-Mg1-C28 109.75(7), N2-Mg1-C28 107.32(7), Na1-C28-Na2* 164.17(9), Na1-C28-Mg1 83.38(7), Na2*-C28-Mg1 80.93(7), C29-C28-C30* 113.3(2). * = $1-x, 1-y, 1-z$.

nahezu senkrecht zur mittleren Ringebene angeordnet. 3) Das Toluoldianion ist an den gleichen Positionen metalliert wie das Benzoldianion (2,5- bzw. 1,4-Position). 4) Die beiden fehlenden C-H- σ -Bindungen jedes Arenmoleküls sind durch zwei C-Mg- σ -Bindungen ersetzt worden. 5) Dieselben C-Atome sind an π -Wechselwirkungen mit zwei Na $^+$ -Ionen beteiligt, die ober- und unterhalb des aromatischen Rings liegen.

Die Ähnlichkeit zwischen **2** und **3** wird auch an den Molekulabmessungen deutlich. Auffallend ist, daß die N-Na-Bindungen der Na-Na-Einheiten (der über beide Strukturen gemittelte Wert beträgt 2.370 Å) im Durchschnitt um 0.234 Å kürzer sind als die der Na-N-Mg-Einheiten (Mittelwert 2.604 Å). Dies ist hauptsächlich eine Folge der großen Unterschiede der endocyclischen Bindungswinkel am Stickstoffzentrum (Mittelwerte: 101.5° bei N3, 87.1° bei N1/N2). Die N-Na-Bindungsängen der Na-Na-Einheiten ähneln

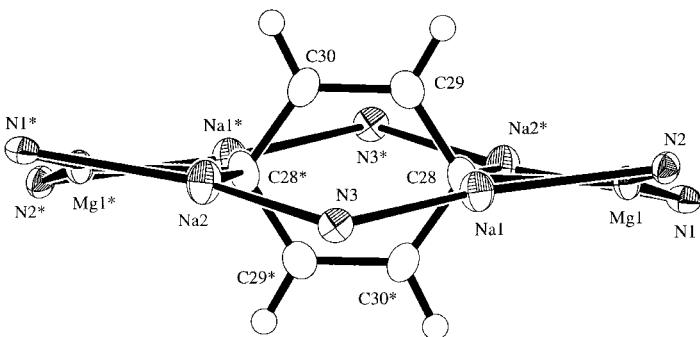
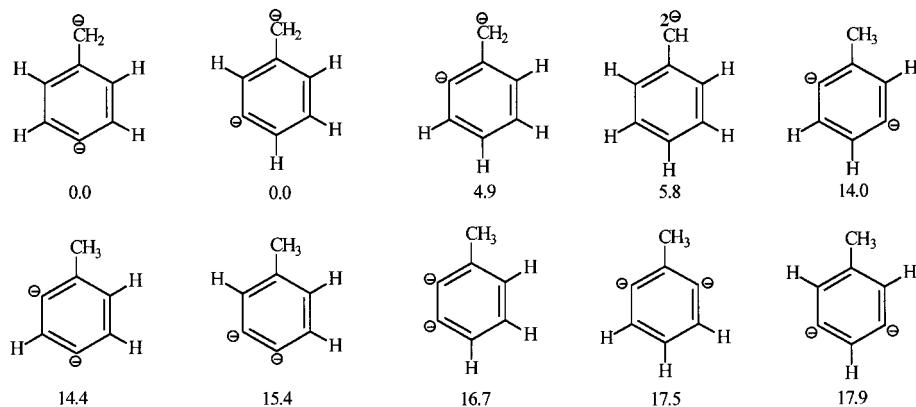


Abbildung 2. Seitenansicht der Struktur von **3** im Kristall (ohne Amidkohlenstoff- und H-Atome). Ausgewählte Bindungsängen [Å] und Winkel [$^\circ$]: Na1-N2 2.603(4), Na1-N3 2.387(4), Na1-C28 2.689(5), Na2-N3 2.350(4), Na2-N1* 2.591(4), Na2-C28* 2.676(5), Mg1-N1 2.049(4), Mg1-N2 2.037(4), Mg1-C28 2.192(5); N2-Na1-N3 157.4(1), N2-Na1-C28 80.2(1), N3-Na1-C28 122.1(1), N3-Na2-N1* 159.9(1), N3-Na2-C28* 117.6(1), N1*-Na2-C28* 81.8(1), N1-Mg1-N2 143.8(2), N1-Mg1-C28 108.8(2), N2-Mg1-C28 107.4(2), Na1-C28-Na2* 164.6(2), Na1-C28-Mg1 82.9(1), Na2*-C28-Mg1 81.7(1), C29-C28-C30* 112.7(4). * = $1-x, 1-y, 1-z$.

denen im cyclischen, trimeren Polymorph von $[(Me_3Si)_2N-Na_3]$ (2.358–2.394 Å),^[4] während die anderen N-Na-Bindungsängen gut mit denen von $[(hmds)_4Na_2Mg_2(O_2)_x(O_y)]$ (Mittelwert 2.572 Å) übereinstimmen. Auch bei den N-Mg-Bindungsängen (Mittelwert 2.064 Å) sowie den exocyclischen N-Mg-N-Bindungswinkeln (Mittelwert 143.3°) gibt es gute Übereinstimmungen mit den entsprechenden Werten von $[(hmds)_4Na_2Mg_2(O_2)_x(O_y)]$ (2.051 Å sowie 141.6°). Die C-Mg-Bindungen sind ein wenig kürzer (Mittelwert 2.196 Å) als die in polymerem $[(Ph_2Mg)_\infty]$ (2.261 Å),^[5] das vierfach koordinierte Magnesiumzentren aufweist (in **2** und **3** sind diese dreifach koordiniert). Diese vervollständigen die verzerrte trigonal-planare Koordination der Magnesiumzentren. Dieselbe Geometrie wird bei den Natriumzentren deutlich (die summierten Bindungswinkel betragen zwischen 359.3 und 359.7°), was belegt, daß die N-Na-N-Einheiten mit den metallierten Kohlenstoffzentren in einer Ebene liegen und so die C-Na- π -Wechselwirkungen maximiert werden. Der mittlere Abstand von 2.684 Å spiegelt dies wider, da er sich am unteren Ende des Bereichs für typische Abstände bei derartigen Wechselwirkungen befindet (ungefähre Grenzen 2.6–3.2 Å), der derzeit der Cambridge Structural Database entnommen werden kann.^[6]

Die Metallierung von Toluol durch Reagentien wie BuLi/TMEDA^[7] oder BuNa^[8] führt hauptsächlich zu resonanzstabilisierten Benzylcarbanionen, die die thermodynamisch günstigeren Produkte sind (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylthylethylendiamin). Durch kinetische Kontrolle kann die Ringmetallierung erreicht werden, im allgemeinen allerdings nur in geringem Ausmaß. Darum ist es bemerkenswert, daß das Toluolringfragment von **2** an den diagonal gegenüberliegenden *ortho*- und *meta*-Positionen deprotoniert wird und die Methylgruppe intakt bleibt. Es ist bekannt, daß eine komplexe Mischung aus polyolithiierten Verbindungen entsteht, wenn Toluol mit BuLi/TMEDA im Überschuß umgesetzt wird,^[9] interessanterweise ist darunter aber keine, die in *ortho*- und *meta*-Position dilithiert ist. Da eine gewöhnliche Metallierung zu einer Benzylgruppe führen würde, kann man diese neuartige *ortho*-*meta*-gerichtete Metallierung bei **2**

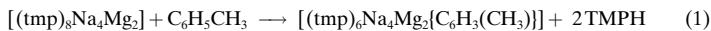
einem speziellen Templateffekt des Makrocyclus zuschreiben. Um die Stärke dieses Einflusses abzuschätzen, haben wir die Geometrien^[10] der zehn Isomere, die bei zweifacher Deprotonierung von Toluol entstehen können, auf dem B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau^[11] optimiert (Schema 1). Den Rechnungen nach muß bei einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion 14.0 kcal mol⁻¹ mehr Energie aufgebracht werden, um das experimentell nachgewiesene Isomer zu erhalten, als für



Schema 1. Relative Energien [kcal mol⁻¹] von Dianionen, die sich von Toluol ableiten.

das stabilste Isomer (Deprotonierungen in Methyl- und *para*- oder in Methyl- und *meta*-Position).

Diesen Ergebnissen zufolge müssen die kationischen Ringe von **2** und **3**, oder präziser formuliert, deren direkte Vorstufen mit unbekannter Struktur außergewöhnlich gut Protonen abstrahieren können, wesentlich besser als gewöhnliche Magnesiumamide. Wahrscheinlich ist die Vorstufe (tmp)₈Na₄Mg₂, das bei der Reaktion mit dem Aren zwei Liganden abgeben muß, damit sich als Nebenprodukt ein Amin bilden kann [Gl. (1)].



Wir untersuchen derzeit, ob der Templateffekt des Rings^[12] die gewöhnlichen Reaktivitätsmuster anderer Gastmoleküle umkehren kann. Auch die Anionenaustauschegenschaften werden untersucht.

Experimentelles

2 und **3**: Die Synthesen wurden in Schlenk-Rohren unter trockenem Argon durchgeführt. Zu einer Mischung aus *n*-Butylnatrium (10 mmol) und Diethylmagnesium (10 mmol), suspendiert in Kohlenwasserstoffen, wurden 30 mmol 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin gegeben. Dabei wurde eine trübe Lösung erhalten, die über Celite filtriert wurde. Beim Zugeben des Arens im Überschuß (5 mL) bildete sich sofort ein Feststoff. Dieses Rohprodukt wurde aus 50 mL derselben Arens umkristallisiert, in dem es nur teilweise löslich ist. Farblose Kristalle von **2** und **3** wurden erhalten, indem man die heißen Filtrate abkühlen ließ. Die Ausbeuten an kristallinem Material (erste Fraktionen) betrugen 26 bzw. 27%. Die Verbindungen zersetzen sich bei 180 °C bzw. 175 °C. Von beiden Verbindungen wurden zufriedenstellende Elementaranalysen (C, H, Mg, N und Na) erhalten.

Eingegangen am 11. August 1998 [Z12273]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 131–133

Stichwörter: Alkalimetalle • Amide • Arene • Erdalkalimetalle • Makrocyclen • Templantsynthesen

- [1] A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3321; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3180.

- [2] M. F. Hawthorne, Z. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 267.

- [3] Kristallstrukturanalysen: Allgemeines: Alle Messungen wurden bei 123 K auf einem Rigaku-AFC7S-Diffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) und nach der ω -Scan-Methode durchgeführt. Die Intensitäten wurden nur LP-korrigiert. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst^[13] und nach der Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methode gegen **2** verfeinert.^[14] Strukturparameter von **2** in Klammern die von **3**: C₆₁H₁₁₄Mg₂N₆Na₄ (C₆₀H₁₁₂Mg₂Na₄): 0.7 × 0.4 × 0.4 (0.4 × 0.15 × 0.12) mm³, monoklin, P2₁/n, *a* = 15.277(2) (15.206(2)), *b* = 8.213(2) (8.175(3)), *c* = 25.541(6) (25.524(3)) Å, $\beta = 94.277(14)$ (93.855(10))°, *V* = 3195(1) (3165(1)) Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.11$ (1.11) g cm⁻³, $\mu = 0.105$ (0.106) mm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 55$ (45)°; 8128 (4674) gemessene Reflexe, 7844 (4490) unabhängige, *R*_m = 0.021 (0.039). Die H-Atome wurden auf berechneten Lagen eingeführt, und alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert. *R* = 0.0441 (0.0623), *R*_w = 0.0550 (0.0655), GOF = 1.66 (1.40) für 4770 (2899) Reflexe mit *I* > 2σ(*I*), max./min. Restelektronendichte = 0.66(0.34) / -0.31(-0.28) e Å⁻³.

- Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-102591 und -102592“ 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).

- [4] J. Knizek, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk, T. Seifert, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1053.
[5] P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smets, P. van der Sluis, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 315.
[6] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, *8*, 31.
[7] A. J. Chalk, T. J. Hoogeboom, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 615.
[8] C. D. Broaddus, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4174.
[9] R. West, P. C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2656.
[10] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
[11] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
[12] Beispiele für andere auf Metallzentren basierende Ringsysteme, die durch Templantsynthesen erhalten werden: R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2482.
[13] SIR: M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D. Viterbo, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 389.
[14] SHELXL-97: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.