

Monoazadien-Komplexe

Reduktion eines 1-Aza-1,3-diens zum 1-Azabut-2-en-1,4-diyl-Dianion: ein ungewöhnlicher Reaktionsverlauf**

Volker Lorenz, Helmar Görls und Joachim Scholz*

Seit einiger Zeit suchen wir nach möglichst einfachen Methoden zur Synthese von 1-Aza-1,3-dien-Komplexen der frühen Übergangsmetalle. Motiviert werden wir dabei durch einige bemerkenswerte Anwendungen dieser Verbindungen: Zirconocen(1-aza-1,3-dien)-Komplexe reagieren beispielsweise diastereoselektiv mit Carbonylverbindungen unter Bildung siebengliedriger Zirconacyclen.^[1a] Aus diesen lassen sich hochsubstituierte fünfgliedrige Sauerstoffheterocyclen abtrennen, die bei Naturstoff- und Wirkstoffsynthesen Anwendung finden.^[1b] Titan(1-aza-1,3-dien)-Komplexe wiederum bieten einen einfachen Zugang zu neuartigen metallocyclischen Alkyliden-Komplexen. Versucht man nämlich, Titan(1-aza-1,3-dien)-Komplexe zu methylieren, dann löst eine α -agostische $\text{Ti} \leftarrow \text{H}-\text{C}$ -Wechselwirkung an der terminalen Methingruppe des 1-Aza-1,3-dien-Liganden bereits unter milden Bedingungen eine α -Methan-Eliminierung aus, die zur Bildung der $\text{Ti}=\text{C}$ -Doppelbindung führt.^[2] Darüber hinaus katalysieren verschiedene Titan- und Zirkonium(1-aza-1,3-dien)-Komplexe die Polymerisation von Olefinen mit hoher Aktivität.^[3]

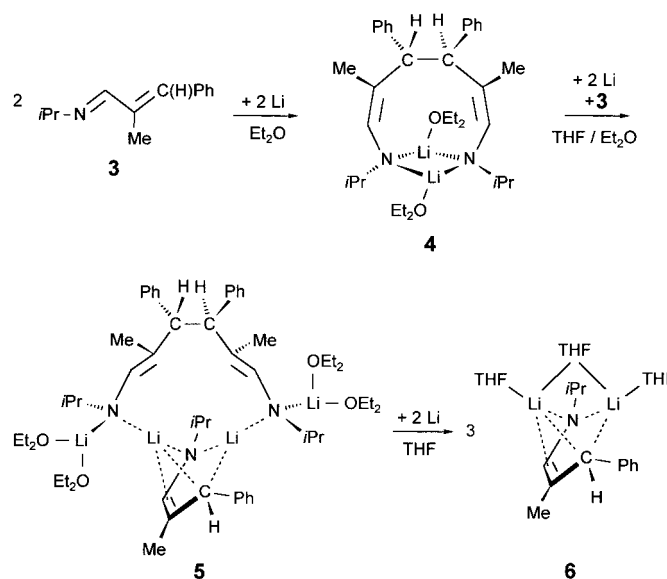
Trotz dieser interessanten Anwendungen sind 1-Aza-1,3-dien-Komplexe der frühen Übergangsmetalle im Unterschied zu den „verwandten“ Buta-1,3-dien- oder 1,4-Diaza-1,3-dien-Komplexen immer noch selten, und entsprechende Komplexe der Lanthanoide wurden bisher überhaupt nicht beschrieben.^[4]

Die Ursache dafür liegt allerdings auf der Hand: Während mit der Magnesium(but-2-en-1,4-diyl)-Verbindung **1** („Magnesiumbutadien“)^[5] und den Dilithium(1,4-diazabut-2-en-1,4-diyl)-Verbindungen **2**^[6] (Schema 1) einfach zugängliche Dianionäquivalente für die Synthese der Buta-1,3-dien- und 1,4-Diaza-1,3-dien-Komplexe zur Verfügung stehen, sind Magnesium- oder Dilithium(1-azabut-2-en-1,4-diyl)-Verbindungen bisher unbekannt. Um diese Lücke zu schließen, haben wir das Reaktionsverhalten von 1-Aza-1,3-dienen gegenüber Alkalimetallen untersucht. Im Folgenden berichten wir über



Schema 1. Einfach zugängliche Dianionäquivalente **1** und Dilithium(1,4-diazabut-2-en-1,4-diyl)-Verbindungen **2** für die Synthese der Buta-1,3-dien- und 1,4-Diaza-1,3-dien-Komplexe.

die Reduktion eines 1-Aza-1,3-diens mit Lithium, die zunächst einen unerwarteten Verlauf nimmt, letztlich aber doch zu der gesuchten Dilithium(1-azabut-2-en-1,4-diyl)-Verbindung führt (Schema 2).



Schema 2. Reaktion des 1-Aza-1,3-diens **3** mit Lithium. Für die Bildung von **5** ist die Behandlung mit Ultraschall erforderlich.

Für unsere Untersuchungen haben wir das 1-Aza-1,3-dien **3** gewählt, das durch Kondensation von α -Methylzimaldehyd mit 2-Propylamin hergestellt wurde.^[7] **3** ist ein bei $+5^\circ\text{C}$ erstarrendes, gelbliches Öl, und seine Festkörperstruktur zeigt die typische Konfiguration des planaren $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ -Gerüsts ($\text{N}-\text{C}1-\text{C}2-\text{C}3$ $175.6(1)^\circ$), wie sie auch bei anderen 1-Aza-1,3-dienen vorkommt (Abbildung 1).^[8,9]

Versetzt man eine Lösung von **3** in Diethylether mit Lithium im Überschuss, dann setzt unter merklicher Wärmeentwicklung eine Reaktion ein. Nach deren Abklingen und nach Abtrennung von unverbrauchtem Lithium scheiden sich aus der orangefarbenen Lösung blassgelbe Kristalle ab. Überraschenderweise zeigt die Kristallstrukturanalyse, dass es sich dabei um das N,N' -Dilithiumhexa-1,5-dien-1,6-diamid **4** handelt (Abbildung 2).^[8] Wir schließen daraus, dass das 1-Aza-1,3-dien **3** bei der Einwirkung von Lithium im ersten Reaktionsschritt zu einem Radikalanion reduziert wird, welches sich durch Dimerisierung stabilisiert. Die C-C-Bindungsknüpfung erfolgt zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen ($\text{C}3-\text{C}4$ $1.532(4)$ Å). Da die beiden isolierten C-C-Doppelbindungen des neuartigen Hexa-1,5-dien-Grund-

[*] Prof. Dr. J. Scholz, Dr. V. Lorenz
Institut für Chemie der Universität Koblenz-Landau
Universitätsstraße 1, 56070 Koblenz (Deutschland)
Fax: (+49) 261-287-2251
E-mail: scholz@uni-koblenz.de

Dr. H. Görls
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Friedrich-Schiller-Universität Jena (Deutschland)

[**] Monoazadien-Komplexe der frühen Übergangsmetalle, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Prof. Dr. D. Steinborn für die Möglichkeit, Laborräume am Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle-Wittenberg nutzen zu können. – 3. Mitteilung: Lit. [2].

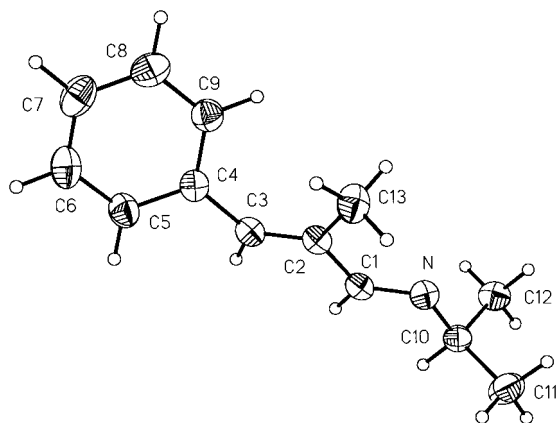


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N-C1 1.269(2), N-C10 1.466(2), C1-C2 1.470(2), C2-C3 1.341(2), C3-C4 1.475(2); N-C1-C2 122.5(1), C1-C2-C3 117.6(1), C2-C3-C4 128.0(1); N-C1-C2-C3 175.6(1).

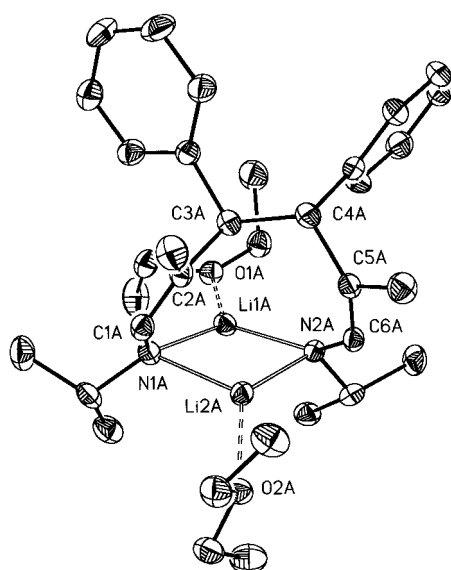


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4**. Dargestellt ist eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle (Molekül A). Die Wasserstoffatome wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1A-N1A 1.989(5), Li1A-N2A 1.982(5), Li2A-N1A 2.101(5), Li2A-N2A 2.058(5), Li2A-C1A 2.260(5), Li2A-C6A 2.320(5), Li1A-O1A 1.967(5), Li2A-O2A 2.024(5), N1A-C1A 1.378(4), N2A-C6A 1.376(3), C1A-C2A 1.357(4), C2A-C3A 1.536(4), C3A-C4A 1.532(4), C4A-C5A 1.517(4), C5A-C6A 1.367(4); N1A-C1A-C2A 128.4(2), C1A-C2A-C3A 122.9(2), N2A-C6A-C5A 130.9(2), C4A-C5A-C6A 127.9(2); C2A-C3A-C4A-C5A 53.8(2), N1A-C1A-C2A-C3A 12.8(2), N2A-C6A-C5A-C4A -14.2(2), Li1A-N1A-Li2A-N2A 5.2(2).

gerüstetes C1=C2 (1.357(4) Å) und C5=C6 (1.367(4) Å) *cis*-konfiguriert sind, werden die endständigen Amidfunktionen so weit zusammengeführt, dass sie von den beiden Lithiumatomen verbrückt werden können. Insgesamt ergibt sich eine „wannenförmige“ Ringstruktur von **4**.^[10]

C-C-Bindungsknüpfungen als Folge eines Elektronentransfers sind nicht ungewöhnlich und gehören zum Standardrepertoire der organischen Synthesechemie. So gibt es zahlreiche Beispiele für die reduktive Kupplung von Iminen

und einige werden sogar präparativ für die Synthese vicinaler Diamine genutzt.^[11] Die Bildung von **4** ist aber dennoch präzedenzlos, weil die reduktive C-C-Verknüpfung der 1-Aza-1,3-diene **3** nicht wie zu erwarten über die Imin-, sondern über die terminalen β -Kohlenstoffatome erfolgt. Offensichtlich bildet sich bei der Reduktion von **3** in Einklang mit dem Vinylogieprinzip^[12] am phenylsubstituierten terminalen Kohlenstoffatom C3 ein hinreichend stabiles Benzylradikal, welches langlebig genug ist, um zu **4** rekombinieren zu können.

Führt man die Reduktion von **3** mit Lithium in THF durch und behandelt das Reaktionsgemisch zusätzlich einige Stunden mit Ultraschall, ändert sich dessen Farbe nach dunkelrot. Es entsteht die äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Lithiumverbindung **5**. Demnach hängt das Ausmaß der Reduktion des 1-Aza-1,3-diens **3** sehr von den Reaktionsbedingungen ab. Viele NMR-Signale von **5** stimmen weitgehend mit denen von **4** überein (Tabelle 1). Einige Signale weisen aber darauf hin, dass eine weitere 1-Aza-1,3-dien-Einheit in dieser Verbindung enthalten ist, allerdings lassen sie keinen zwingenden Strukturvorschlag zu. Immerhin deutet eine merkliche Hochfeldverschiebung der Phenylprotonensignale ($\delta = 6.45$, 5.28 und 5.08 ppm), die zudem stark verbreitert sind, darauf hin, dass die Phenylgruppe dieser 1-Aza-1,3-dien-Einheit auch am Bindungsgeschehen beteiligt ist.

Diese Beobachtungen werden auch durch die Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 3).^[8] Geeignete Einkristalle von **5** ließen sich durch Umkristallisieren aus Diethylether erhalten. Die Molekülstruktur von **5** ist ungewöhnlich komplex und kann als ein Aggregat aus **4** und einer neuartigen Dilithium(1-azabut-2-en-1,4-diyl)-Verbindung beschrieben werden. Ist es also tatsächlich gelungen, **3** bis zum Dianion zu reduzieren? Eine Antwort darauf geben

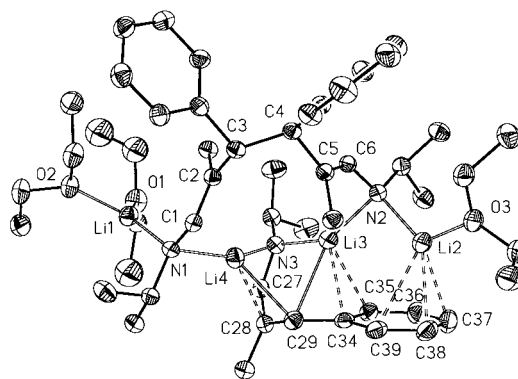


Abbildung 3. Molekülstruktur von **5**. Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1-N1 1.987(4), Li4-N1 2.027(5), Li2-N2 1.983(5), Li3-N2 2.012(5), Li3-N3 1.962(5), Li4-N3 2.057(5), Li1-O1 1.932(5), Li1-O2 1.927(5), Li2-O3 1.957(5), Li2-C37 2.555(6), Li2-C38 2.428(5), Li2-C39 2.711(5), Li3-C29 2.574(5), Li3-C34 2.406(5), Li3-C35 2.478(5), Li4-C27 2.213(5), Li4-C28 2.318(5), Li4-C29 2.419(5), N1-C1 1.382(3), N2-C6 1.379(3), C1-C2 1.347(3), C2-C3 1.521(3), C3-C4 1.553(3), C4-C5 1.519(3), C5-C6 1.352(3), N3-C27 1.381(3), C27-C28 1.363(3), C28-C29 1.481(3), C29-C34 1.405(3); N3-Li3-C29 79.1(2), N3-Li4-C29 81.3(2), N3-C27-C28 124.6(2), C27-C28-C29 121.3(2); N1-C1-C2-C3 176.8(2), C2-C3-C4-C5 -49.1(2), N2-C6-C5-C4 177.5(2), N3-C27-C28-C29 -9.7(2).

Tabelle 1: NMR-spektroskopische Daten von **3–6**.^[a]

3: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.99 (s, 1 H; CH=N), 7.42–7.32 (m, 4 H; *o/m*-Ph), 7.29–7.22 (m, 1 H; *p*-Ph), 6.75 (s, 1 H; CH=CMe), 3.47 (sept, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 1 H; NCHMe₂), 2.17 (s, 3 H, CH=CMe), 1.24 ppm (d, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 6 H; NCHMe₂); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 162.97 (CH=N), 138.20 (CH=CMe), 136.99 (*i*-Ph), 136.62 (CH=CMe), 129.16 (*o/m*-Ph), 128.13 (*o/m*-Ph), 127.37 (*p*-Ph), 61.14 (NCHMe₂), 24.12 (NCHMe₂), 13.30 ppm (CH=CMe).

4: ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 7.49 (br d, 4 H; *o*-Ph), 6.92 (br t, 4 H; *m*-Ph), 6.79 (br t, 2 H; *p*-Ph), 6.10 (s, 2 H; CH=CMe), 4.07 (br s, 2 H; CHPh), 3.35 (q, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 8 H; OCH₂CH₃), 2.99 (sept, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 2 H; NCHMe₂), 1.54 (s, 6 H; CH=CMe), 1.12 (d, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 6 H; NCHMe₂), 1.09 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 12 H; OCH₂CH₃), 1.05 ppm (d, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 6 H; NCHMe₂); ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 148.26 (*i*-Ph), 147.62 (CH=CMe), 128.59 (*o,m*-Ph), 127.06 (*o,m*-Ph), 124.79 (*p*-Ph), 97.01 (CH=CMe), 66.07 (OCH₂CH₃), 57.71 (NCHMe₂), 52.50 (CHPh), 27.90 (CH=CMe), 27.32 (br, NCHMe₂), 21.80 (br, NCHMe₂), 15.54 ppm (OCH₂CH₃).

5: ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 7.50 (br d, 4 H; *o*-Ph), 6.93 (br t, 4 H; *m*-Ph), 6.80 (br t, 2 H; *p*-Ph), 6.45 (br m, 3 H; *o,m*-Ph), 6.10 (s, 2 H; CH=CMe), 6.04 (s, 1 H; CH=CMe), 5.28 (br t, 2 H; *p*-Ph), 5.08 (br m, 1 H; *o,m*-Ph), 3.38 (q, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 16 H; OCH₂CH₃), 3.06 (sept, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 1 H; NCHMe₂), 3.00 (sept, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 2 H; NCHMe₂), 2.93 (br s, 1 H; CHPh), 1.63 (s, 3 H; CH=CMe), 1.54 (s, 6 H; CH=CMe), 1.12 (q, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 16 H; OCH₂CH₃), 1.15 (d, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 6 H; NCHMe₂), 1.05 (d, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 6 H; NCHMe₂), 0.99 ppm (d, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 6 H; NCHMe₂); ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 148.39 (*i*-Ph), 147.84 (*i*-Ph), 141.18 (CH=CMe), 130.4 (br, *o,m*-Ph), 128.72 (*o,m*-Ph), 128.5 (br, *o,m*-Ph), 127.13 (*o,m*-Ph), 124.84 (*p*-Ph), 118.7 (br, *o,m*-Ph), 106.1 (br, *o,m*-Ph), 103.32 (*p*-Ph), 97.04 (CH=CMe), 60.88 (NCHMe₂), 57.82 (NCHMe₂), 55.06 (CHPh), 52.62 (CHPh), 28.30 (NCHMe₂), 27.92 (CH=CMe), 27.4 (br, NCHMe₂), 22.85 (CH=CMe), 21.8 ppm (br, NCHMe₂).

6: ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 6.60–5.90 (br m, 3 H; *m,o*-Ph), 6.06 (s, 1 H; CH=CMe), 5.29 (br t, 1 H; *p*-Ph), 5.05 (br m, 1 H; *o*-Ph), 3.62 (m, 12 H; THF), 3.05 (sept, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 1 H; NCHMe₂), 2.95 (s, 1 H; CHPh), 1.77 (m, 12 H; THF), 1.61 (s, 3 H; CH=CMe), 1.03 ppm (d, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 6 H; NCHMe₂); ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 147.01 (s; *i*-Ph), 140.78 (d, ¹J(C,H) = 146.0 Hz; CH=CMe), 131.6 (br d; *o,m*-Ph), 128.3 (br d; *o,m*-Ph), 118.4 (br d; *o,m*-Ph), 105.9 (br d; *o,m*-Ph), 102.66 (d, ¹J(C,H) = 157.2 Hz; *p*-Ph), 97.01 (s; CH=CMe), 68.42 (t, ¹J(C,H) = 144.6 Hz; OCH₂CH₃, THF), 62.66 (d, ¹J(C,H) = 141.5 Hz; NCHMe₂), 55.08 (d, ¹J(C,H) = 127.1 Hz; CHPh), 28.36 (q, ¹J(C,H) = 125.3 Hz; NCHMe₂), 26.26 (t, ¹J(C,H) = 131.7 Hz; OCH₂CH₃, THF), 23.27 ppm (q, ¹J(C,H) = 124.3 Hz; CH=CMe).

[a] Die NMR-Spektren wurden bei 25 °C und 300.075 (¹H) oder 75.462 MHz (¹³C) an einem Varian-Gemini-300-BB aufgenommen. Für alle Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

wichtige Strukturparameter dieser Dilithium(1-azabut-2-en-1,4-diyl)-Einheit. Das N–C=C–C-Gerüst ist *cis*-konfiguriert und planar (N3–C27–C28–C29 –9.7(2)°). Ein Vergleich der N–C- und C–C-Bindungslängen-Sequenz dieser 1-Azabut-2-en-1,4-diyl-Einheit („lang-kurz-lang“) mit der von **3** („kurz-lang-kurz“) lässt keinen Zweifel, dass eine Zwei-Elektronen-Reduktion stattgefunden hat. Die beiden Lithiumatome Li3 und Li4 verbrücken die terminalen Atome N3 und C29 der 1-Azabut-2-en-1,4-diyl-Einheit (Li3–C29 2.574(5), Li3–N3 1.962(5), Li4–C29 2.419(5), Li4–N3 2.057(5) Å). Noch geringer ist der Abstand des Lithiumatoms Li4 von den beiden inneren Kohlenstoffatomen C27 und C28 (Li4–C27 2.213(5),

Li4–C28 2.318(5) Å). In Einklang mit den Strukturprinzipien alkalimetallorganischer Verbindungen^[13] ist das Lithiumatom Li4 offensichtlich direkt über dem Ladungsschwerpunkt des 1-Azabut-2-en-1,4-diyl-Dianions angeordnet. Das Lithiumatom Li3 hingegen liegt in der Ebene des 1-Azabut-2-en-1,4-diyl-Gerüsts und kompensiert sein Ladungsdefizit deshalb durch eine zusätzliche Wechselwirkung mit dem π-Elektronensystem der Phenylgruppe (Li3–C34 2.406(5), Li3–C35 2.478(5) Å). Trotz dieser speziellen Bindungssituation von Li3 erinnert das Strukturmotiv der Dilithium(1-azabut-2-en-1,4-diyl)-Einheit insgesamt sehr an die Molekülstrukturen verwandter Verbindungen (siehe Lit. [14] und 2, Schema 1).^[6]

Ungeklärt bleibt vorerst, auf welchem Weg die Dilithium(1-azabut-2-en-1,4-diyl)-Einheit in **5** entsteht. Wir nehmen an, dass **4** mit dem überschüssigen Lithium weiter reagiert und dabei seine C3–C4-Bindung reduktiv gespalten wird. Die Lithiumatome der neuen Dilithium(1-azabut-2-en-1,4-diyl)-Einheiten werden zunächst durch die Amidfunktionen von noch vorhandenem **4** koordiniert, da deren Donorstärke die des Lösungsmittels THF zweifellos übertrifft. Hinzu kommt, dass die beiden C–C-Doppelbindungen der Hexa-1,5-dien-1,6-diamid-Einheit von **5** anders als die des Kupplungsproduktes **4** nunmehr *trans*-konfiguriert sind. Dadurch erreichen die beiden Amidfunktionen einen ausreichend großen Abstand, um als „Molekülklammer“ die Atome Li3 und Li4 und somit auch die zentrale Dilithium(1-azabut-2-en-1,4-diyl)-Einheit stabilisieren zu können.

Längere Reaktionszeiten in THF und ein großer Überschuss an Lithium reichen aber letztlich aus, um das Zwischenprodukt **5** durch fortschreitende reduktive C–C-Bindungsspaltung der Hexa-1,5-dien-1,6-diamid-Einheit vollständig in die Dilithium(1-azabut-2-en-1,4-diyl)-Verbindung **6** zu überführen. Nach mehreren Stunden scheiden sich bereits aus der Reaktionslösung rote, quaderförmiger Kristalle von **6** ab.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse^[8] (Abbildung 4) zeigt, dass die Molekülsymmetrie von **6** gegenüber der der

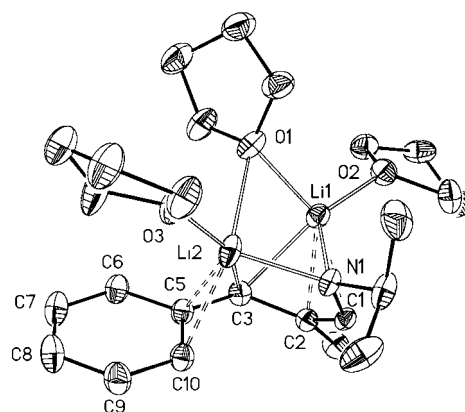


Abbildung 4. Molekülstruktur von **6**. Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1–N1 2.027(4), Li2–N1 1.963(4), Li1–O1 2.009(4), Li1–O2 1.904(4), Li2–O1 2.424(6), Li2–O3 1.945(4), Li1–C1 2.183(4), Li1–C2 2.273(5), Li1–C3 2.386(5), Li2–C3 2.722(5), Li2–C5 2.395(5), Li2–C10 2.363(6), N1–C1 1.375(3), C1–C2 1.355(3), C2–C3 1.470(3), C3–C5 1.408(3), N1–C1–C2 125.0(2), C1–C2–C3 123.2(2), N1–Li1–C3 83.8(2), N1–Li2–C3 76.4(1), N1–C1–C2–C3 –10.4(2).

1-Azabut-2-en-1,4-diyl-Einheit von **5** nahezu unverändert ist. Anstelle der Amidfunktionen der Hexa-1,5-dien-1,6-diamid-Klammer von **5** sind THF-Moleküle an die Lithiumatome koordiniert, ein drittes Molekül THF verbrückt die beiden Alkalimetallatome zusätzlich.^[6,15] Bemerkenswert ist, dass die charakteristische Wechselwirkung des Lithiumatoms Li2 mit dem π -Elektronensystem der Phenylgruppe wie in **5** erhalten bleibt (Li2-C5 2.395(5) Å, Li2-C10 2.363(6) Å). Berücksichtigt man die Linienverbreiterung und die auf fallende Hochfeldverschiebung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale der Phenylgruppe in den NMR-Spektren von **6** (Tabelle 1), dann wird deutlich, dass dieser Kontakt offensichtlich selbst durch das Donorlösungsmittel THF nicht aufgehoben wird.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zur Reaktion des 1-Aza-1,3-diens **3** mit Lithium sind aus zwei Gründen von Interesse: Einerseits ermöglichen die isolierten Zwischenprodukte einen Einblick in wichtige Elementarschritte dieses unerwarteten Reaktionsverlaufs und tragen so zum allgemeinen Verständnis des Redoxgeschehens bei der Reaktion von Alkalimetallen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei. Andererseits bietet sich mit der erfolgreichen Synthese der Dilithium(1-azabut-2-en-1,4-diyl)-Verbindung **6** nun die Möglichkeit, das Synthesepotenzial der 1-Aza-1,3-dien-Komplexe auf eine wesentlich breitere Basis zu stellen und sogar die Lanthanoide mit einzubeziehen. Dies gilt umso mehr, da wir neuerdings sogar festgestellt haben, dass sich **3** rasch und direkt in das Dianionäquivalent **6** überführen lässt, wenn Lithiumpulver zur Reduktion verwendet wird.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

3: In Anlehnung an Lit. [7] wurden zu einer Lösung von 50.0 g (342.0 mmol) α -Methylzimtaldehyd in 100 mL Diethylether bei Raumtemperatur (RT) 40 g (676.7 mmol) 2-Propylamin gegeben. Dem Reaktionsgemisch wurden weiterhin insgesamt ca. 40 g Molekularsieb (mit Farbindikator) portionsweise zugesetzt, um das entstehende Wasser aufzunehmen. Nach 12 h war die Reaktion beendet und das Lösungsmittel sowie überschüssiges 2-Propylamin wurden im Vakuum entfernt. **3** ist ein blassgelbes Öl, das bei +5°C erstarrt und unter Argon aufbewahrt wird. Ausb.: 60.0 g (94%).

4: Zu einer Lösung von 20.0 g (106.8 mmol) **3** in 100 mL Diethylether wurden bei RT 1.0 g (142.8 mmol) Lithium in kleinen Stücken gegeben. Nach 24 h Rühren wurde überschüssiges Lithium abfiltriert und das Filtrat auf die Hälfte seines Volumens eingeeengt. Bei einer Temperatur von -5°C schieden sich daraus 23.0 g (42.7 mmol, 80%) blassgelbe Kristalle von **4** ab.

5: Lässt man die Reaktion des 1-Aza-1,3-diens **3** (20.0 g, 106.8 mmol) mit Lithium (2 g, 285.6 mmol) bei RT in THF (100 mL) ablaufen und behandelt das Reaktionsgemisch zusätzlich 3 h mit Ultraschall, dann ändert sich dessen Farbe nach rot. Nach einer Reaktionszeit von 48 h wurde überschüssiges Lithium abfiltriert, das Lösungsmittel THF im Vakuum entfernt und der verbleibende Rest in Diethylether aufgenommen. Bei einer Temperatur bei -5°C wuchsen in der Lösung rote Kristalle der Verbindung **5** (21.0 g, 77%).

6: Verlängert man die Reaktionszeit im Ultraschallbad um 3 h, vertieft sich die Farbe des Reaktionsgemisches weiter nach dunkelrot. Nach Beendigung der Reaktion wurde das unverbrauchte Lithium abfiltriert und die dunkelrote THF-Lösung auf -20°C gekühlt. Nach längerem Stehen schieden sich rote, quaderförmige Kristalle ab (30.3 g, 68%). Verwendet man zur Reduktion von **3** statt der

kompakten Lithiumstücke hochaktives Lithiumpulver (UD-FC/MO, Merseburg), dann entsteht innerhalb von 5 h sofort die dunkelrote Verbindung **6**.

Eingegangen am 6. September 2002 [Z50116]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Stichwörter: Amide · Heterodiene · Lithium · Reduktionen

- [1] a) J. Scholz, M. Nolte, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 803–809; b) D. Enders, M. Kroll, G. Raabe, J. Runsink, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1770–1773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1673–1675.
- [2] St. Kahlert, H. Görls, J. Scholz, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1958–1962; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1857–1861.
- [3] S. Becke, H. Windisch, J. Scholz, St. Kahlert (Bayer AG), US Pat. 5.965.678, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, 130, P125529p].
- [4] a) J. M. Davis, R. J. Whitby, A. Jaxa-Chamiec, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1743–1745; b) J. Scholz, St. Kahlert, H. Görls, *Organometallics* **1998**, 17, 2876–2884; c) K. Mashima, Y. Matsuo, S. Nakahara, K. Tani, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593–594, 69–76; d) Y. Matsuo, K. Mashima, K. Tani, *Organometallics* **2002**, 21, 138–143.
- [5] a) K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 113, 201–213; b) S. S. Wreford, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3918–3924; c) Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, H. Yasuda, A. Nakamura, *Chem. Lett.* **1982**, 1277–1280.
- [6] a) J. Scholz, B. Richter, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 57–61; b) M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12714–12719.
- [7] O. Doeberner, W. Miller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, 16, 1664–1668. Siehe auch Experimentelles.
- [8] Kristallstrukturanalysen: **3**: C₁₃H₁₇N, M_r = 187.28 g mol⁻¹, farblose Quader, Kristallgröße 0.10 × 0.09 × 0.08 mm³, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, a = 9.4632(3), b = 11.2806(3), c = 21.7174(7) Å, V = 2318.3(1) Å³, T = -90°C, Z = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.073 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$ = 0.62 cm⁻¹, $F(000)$ = 816, insgesamt 4678 Reflexe bis $h(-12/12)$, $k(-14/14)$, $l(-28/28)$ im Bereich von 2.86° ≤ θ ≤ 27.49° gemessen, Vollständigkeit θ_{max} = 99%, davon 2641 symmetrieunabhängige Reflexe, R_{int} = 0.033, 1812 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 195 Parameter, 0 Restraints, $R1_{\text{beob.}}$ = 0.047, $wR2_{\text{beob.}}$ = 0.101, $R1_{\text{all}}$ = 0.082, $wR2_{\text{all}}$ = 0.117, GOF = 1.007, Differenzelektronendichte max./min.: 0.133/ -0.184 e Å⁻³. – **4**: C₃₄H₅₄Li₂N₂O₂, M_r = 536.68 g mol⁻¹, farblose Quader, Kristallgröße 0.12 × 0.12 × 0.10 mm³, orthorhombisch, Raumgruppe *Pca2₁*, a = 21.1701(4), b = 9.7292(2), c = 32.8356(7) Å, V = 6763.1(2) Å³, T = -90°C, Z = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.054 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$ = 0.63 cm⁻¹, $F(000)$ = 2352, insgesamt 13208 Reflexe bis $h(-27/27)$, $k(-12/12)$, $l(-42/42)$ im Bereich von 1.92° ≤ θ ≤ 27.48° gemessen, Vollständigkeit θ_{max} = 96.9%, davon 13208 symmetrieunabhängige Reflexe, 8820 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 765 Parameter, 1 Restraints, $R1_{\text{beob.}}$ = 0.064, $wR2_{\text{beob.}}$ = 0.168, $R1_{\text{all}}$ = 0.093, $wR2_{\text{all}}$ = 0.1828, GOF = 0.974, Flack-Parameter 0.4(10) (meroedrischer Zwilling), Differenzelektronendichte max./min.: 0.420/ -0.247 e Å⁻³. – **5**: C₅₁H₈₁Li₄N₃O₃·0.5 C₄H₁₀O, M_r = 843.97 g mol⁻¹, rote Quader, Kristallgröße 0.12 × 0.12 × 0.10 mm³, monoklin, Raumgruppe *P2₁/n*, a = 15.423(3), b = 20.970(4), c = 16.826(3) Å, β = 100.15(3)°, V = 5356.8(19) Å³, T = -90°C, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.046 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$ = 0.63 cm⁻¹, $F(000)$ = 1840, insgesamt 17050 Reflexe bis $h(-18/18)$, $k(-25/23)$, $l(-20/20)$ im Bereich von 1.94° ≤ θ ≤ 25.32° gemessen, Vollständigkeit θ_{max} = 99.6%, davon 9760 symmetrieunabhängige Reflexe, R_{int} = 0.041, 5154 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 562 Parameter, 0 Restraints, $R1_{\text{beob.}}$ = 0.058,

$wR2_{\text{beob.}} = 0.156$, $R1_{\text{all}} = 0.116$, $wR2_{\text{all}} = 0.181$, $\text{GOF} = 0.963$, Differenzelektronendichte max./min.: $0.388/-0.288 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. – **6**: $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{Li}_2\text{NO}_3$, $M_r = 417.47 \text{ g mol}^{-1}$, orangefarbene Quader, Kristallgröße $0.10 \times 0.08 \times 0.06 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 18.2920(4)$, $b = 9.4405(2)$, $c = 15.2487(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103.976(1)^\circ$, $V = 2555.28(9) \text{ \AA}^3$, $T = -90^\circ\text{C}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.085 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.68 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 912$, insgesamt 15928 Reflexe bis $h(-23/23)$, $k(-10/12)$, $l(-19/19)$ im Bereich von $2.67^\circ \leq \theta \leq 27.45^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\theta_{\text{max}} = 98.9\%$, davon 5777 symmetrieunabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.027$, 4193 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 280 Parameter, 0 Restraints, $R1_{\text{beob.}} = 0.067$, $wR2_{\text{beob.}} = 0.189$, $R1_{\text{all}} = 0.092$, $wR2_{\text{all}} = 0.215$, $\text{GOOF} = 1.001$, Differenzelektronendichte max./min.: $0.516/-0.286 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. CCDC-191595 (**3**), CCDC-191596 (**4**), CCDC-191597 (**5**) und CCDC-191598 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] a) R. F. Childs, G. S. Shaw, C. J. L. Lock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5424–5429; b) J. Wunderle, J. Scholz, E. Hovestreydt, *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 274–276; c) W. Imhof, A. Göbel, D. Braga, P. DeLeonardis, E. Tedesco, *Organometallics* **1999**, *18*, 736–747.
- [10] Bei der reduktiven C-C-Verknüpfung von 1-Aza-1,3-dienen mit sterisch anspruchsvollen N-Substituenten (z. B. 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) entstehen zwei diastereomere *N,N'*-Dilithiumhexa-1,5-dien-1,6-diamide (NMR). Deren Molekülstrukturen enthalten im Unterschied zu **4** ein lineares Hexa-1,5-dien-Grundgerüst. J. Scholz, V. Lorenz, H. Görls, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] D. Lucet, T. Le Gall, C. Mioskowski, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2725–2772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2580–2627.
- [12] K. Schwetlik, *Organikum*, 21. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 592.
- [13] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451.
- [14] a) D. Wilhelm, T. Clark, P. von Ragué Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, C6–C10; b) L. D. Field, M. G. Gardiner, B. A. Messerle, C. L. Raston, *Organometallics* **1992**, *11*, 3566–3570; c) M. G. Gardiner, C. L. Raston, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1995**, *14*, 1339–1353.
- [15] Wichtige Strukturprinzipien von **6** sind vergleichbar mit denen des *N,N'*-Dilithiumbut-2-en-1,4-diamids [(4-CH₃C₆H₄)LiN-C(Ph)=C(Ph)NLi(4-CH₃C₆H₄)]·3 THF^[6a] oder denen des *N,N'*-Dilithiummethyldiamids [PhLiNCH₂CH₂NLiPh]·3 HMPA, in dem drei HMPA-Liganden für die koordinative Absättigung der Lithiumatome sorgen. HMPA = Hexamethylphosphorsäureamid. D. R. Armstrong, D. Barr, A. T. Brooker, W. Clegg, K. Gregory, S. M. Hodgson, R. Snaith, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 443–445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 410–411.