

Journal of Organometallic Chemistry, 306 (1986) 215–225
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

METALLOORGANISCHE VERBINDUNGEN DER LANTHANOIDE

XXXV *. BIS(TETRAMETHYLETHYLENDIAMIN)LITHIUM TETRAKIS-*t*-BUTYLLUTETAT(III): SYNTHESE, MOLEKÜLSTRUKTUR UND REAKTIVES VERHALTEN GEGENÜBER α,β -UNGESÄTTIGTEN CARBONYLVERBINDUNGEN

HERBERT SCHUMANN*, WOLFGANG GENTHE, EKKEHARDT HAHN,
JOACHIM PICKARDT,

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni
135, D-1000 Berlin 12 (B.R. Deutschland)*

HELMUT SCHWARZ* und KLAUS ECKART

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin
12 (B.R. Deutschland)*

(Eingegangen den 15. November 1985)

Summary

LuCl_3 reacts with *t*-butyllithium in the presence of ether and tetramethylethylene diamine (tmed) to form $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{Lu}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_4]$, the structure of which has been elucidated through complete X-ray analysis. The crystals are orthorhombic with a 20.995(9), b 18.310(7), c 9.527(2) Å, space group $P2_1ab$, $Z = 4$, $D(\text{calcd})$ 1.17 g cm⁻³, $R = 0.035$, and 2471 observed reflections. The compound undergoes 1,2-addition to cinnamic aldehyde, benzalacetone, 1-phenylbutene-2-methyl-3-one, 2-methylbutene-3-one and cyclohexanone, respectively, to give after hydrolysis of the reaction mixture α -*t*-butyl-substituted enols. The reaction products were identified by means of GC/MS methods.

Zusammenfassung

LuCl_3 reagiert mit *t*-Butyllithium in etherischer Lösung in Gegenwart von Tetramethylethylendiamin (tmed) unter Bildung von $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{Lu}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_4]$. Dessen Molekülstruktur wurde mit Hilfe einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Kristalle sind orthorhombisch mit a 20.995(9), b 18.310(7), c 9.527(2)

* Teil XXXIV: siehe Lit. 1.

$\overset{\circ}{\text{A}}$, Raumgruppe $P2_1ab$, $Z = 4$, $D(\text{ber.})$ 1.17 g cm^{-3} , $R = 0.035$, und 2471 beobachteten Reflexen. Die Verbindung reagiert mit Zimtaldehyd, Benzalaceton, 1-Phenylbuten-2-methyl-3-on, 2-Methylbuten-3-on und Cyclohexanon unter 1,2-Addition und Bildung entsprechender α -t-Butyl-substituierter Enole nach Hydrolyse der Reaktionsmischungen. Die Reaktionsprodukte wurden unter Benutzung von GC/MS-Methoden identifiziert.

Einleitung

Basenfreie Organolanthanoide LnR_3 sind seit einigen Jahren in der Literatur beschrieben worden [2,3,4]; in keinem Fall konnte jedoch die Struktur eines dieser Derivate durch eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig gesichert werden. Auch die Röntgenstrukturanalyse der einzigen bisher bekannten Organolanthanoid-Verbindung mit der Koordinationszahl 4 am Metall, $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Lu}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_4]$ wurde nur in einer vorläufigen Mitteilung erwähnt [5]. Die extreme Empfindlichkeit solcher, nicht durch Basen stabilisierten Moleküle oder Anionen erschwert die Reinsolierung und Strukturbestimmung weit mehr als bei Organolanthanoiden mit Koordinationszahl 6 am Lanthanoid [6,7].

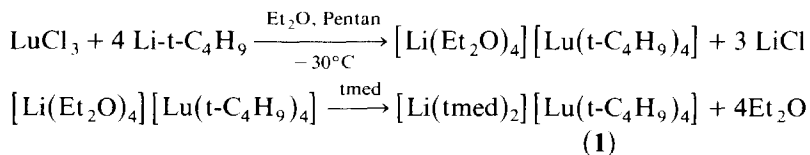
Auf der anderen Seite wurden mit solchen hochreaktiven Organolanthanoid-Verbindungen dem Chemiker neuartige, vielversprechende Reagentien in die Hand gegeben [8–10]. Die Präsenz verfügbarer f -Orbitale und eine ungewöhnlich hohe Koordinationsfähigkeit der Zentralmetallatome versprechen katalytische Aktivität und hohe Reaktivität. In den letzten Jahren wurden auch bereits zahlreiche Versuche unternommen, diese Verbindungen in der Katalyse [11] oder der organischen Synthese einzusetzen [12–14].

Eine Möglichkeit zum Einsatz dieser Verbindungsklasse in der organischen Synthese besteht in der nucleophilen Addition an Carbonylverbindungen, in Analogie zu Grignard- oder Organolithiumverbindungen. Hierbei sollten die nach Pearson [15] harten Organolanthanoid-Reagentien genau entgegengesetzt zu den weichen Lithium-Kupfer-Organyle LiCuR_2 einsetzbar sein. So konnten wir kürzlich zeigen, dass Methylanthanoid-Derivate $[\text{Li}(\text{tmed})]_3[\text{Ln}(\text{CH}_3)_6]$ selektive 1,2-Methylierungsreagentien für α, β -ungesättigte Aldehyde und Ketone darstellen [7].

Die vorliegende Arbeit soll über die Synthese, Röntgenstrukturanalyse und die Reaktionen von $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{Lu}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_4]$ mit ausgewählten α, β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen, sowie über die massenspektrometrische Identifizierung der daraus gewonnenen Reaktionsprodukte berichten.

Synthese von $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{Lu}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_4]$

Lutetiumtrichlorid reagiert in Diethylether bei -30°C mit einer Lösung von t-Butyllithium in Pentan unter Bildung von Tetrakis(diethylether)lithium tetrakis-t-butyllutetat(III), das durch Zugabe von Tetramethylethylendiamin (tmed) in den stabileren tmed-Komplexe **1** übergeführt wird:



1, das auch aus $\text{Lu}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ und *t*-Butyllithium in Gegenwart von *tmed* erhalten werden kann [7], lässt sich durch mehrmaliges Lösen in Ether und Ausfällen mit Pentan reinigen. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus einer etherischen Lösung unter Schutzgas gelingt es, die Verbindung zu kristallisieren. **1** zersetzt sich unter Argon oberhalb 92°C , ohne vorher zu schmelzen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen für *tmed* bei 2.25 und 2.11 ppm ein scharfes Singulett für die *t*-Butylliganden bei 0.95 ppm.

Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Li}(\textit{tmed})_2][\text{Lu}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_4]$

1 kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten a 20.995(9), b 18.310(7) und c 9.527(2) Å mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Als Raumgruppen kamen die zentrosymmetrische Raumgruppe *Pmab* (Nichtstandardaufstellung von *Pbcm*, Nr. 57) bzw. die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1ab$ (Nichtstandardaufstellung von *Pca*₂₁, Nr. 29) in Frage. Unter Verwendung eines automatischen Vierkreisdiffraktometers Syntex P2₁ wurden bei $-100(5)^\circ\text{C}$ mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung nach der ω -Scan-Methode die Intensitäten von 3321 unabhängigen Reflexen mit $2\theta \leq 50^\circ$ gemessen. 2471 Reflexe mit Intensitäten $I \geq 3\sigma(I)$ wurden für die Strukturbestimmung verwendet. Die Intensitäten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (ψ -Scan-Methode) unterzogen. Die Position des Lu-Atoms wurde aus einer Patterson-Synthese ermittelt. Die Lagen der C- und N-Atome wurden sowohl durch gewichtete Differenz-Fourier-Synthesen als auch mit dem Programm DIRDIF [16] bestimmt. Dabei wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe *Pmab* zugrundegelegt. In diesem Fall besetzt das Lutetiumatom eine spezielle Lage auf einer Spiegelebene, das Lithiumatom eine andere auf einer zweizähligen Drehachse. Es zeigte sich jedoch, dass in dieser Raumgruppe die Kohlenstoffatome der Ethylgruppen der *tmed*-Liganden nicht lokalisiert werden konnten und bei der Verfeinerung die Temperaturfaktoren der C-Atome der *t*-Butylgruppen und der lokalisierten Atome der *tmed*-Liganden sehr hohe Werte annahmen. Die Strukturverfeinerung wurde daher in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1ab$ fortgeführt. Hier konnten die Ethylen-C-Atome der *tmed*-Liganden lokalisiert werden, und die Temperaturfaktoren der C- und N-Atome nahmen sinnvolle Werte an. Wegen der Pseudozentrosymmetrie konvergierte die Verfeinerung jedoch sehr schlecht. Versuche zur Lokalisierung von Wasserstoffatomen wurden nicht unternommen; stattdessen wurden alle CH_3 -Gruppen als starre Gruppen (sp^3 -Hybridisierung der C-Atome; C-H-Bindungsabstände 0.95 Å) verfeinert und die Lagen der Ethylen-H-Atome aus den Kohlenstofflagen berechnet und dem Strukturmodell hinzugefügt. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.035$, eine abschliessende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine Maxima $\geq 0.5 \text{ e } \text{Å}^{-1}$.

Figur 1 zeigt die Geometrie des $[\text{Lu}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_4]$ -Anions. Die Bindungsabstände zwischen dem Lutetiumatom und den Kohlenstoffatomen betragen für C(1) 2.32(2), C(2) 2.43(2), C(3) und C(4) 2.36(1) Å, die C-C-Bindungsabstände in den *t*-Butylgruppen liegen zwischen 1.48 und 1.54 Å, die Winkel C(1)-Lu-C betragen für C(2) 109.8, C(3) 114.2, C(4) 108.8, C(2)-Lu-C für C(3) 107.3, C(4) 107.6 und der Winkel C(3)-Lu-C(4) 109.0° (alle $\pm 0.5^\circ$). Die Lu-C-Bindungsabstände liegen damit in Grössenordnungen, wie sie für die kürzeste Lu-C-Bindung in $[\text{Li}(\textit{tmed})_2][\text{C}_5\text{Me}_5\text{Lu}(\text{CH}_3)_3]$ [17] sowie für die Lu-C-Bindungen in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCH}_2\text{SiMe}_3$ (THF) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (THF) [18] auftreten.

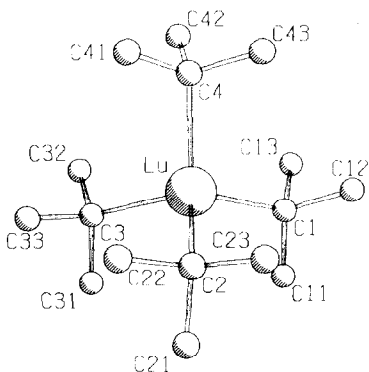


Fig. 1. PLUTO-Darstellung des Anions $[\text{Lu}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_4]^-$.

Im $[\text{Li}(\text{tmed})_2]$ -Kation ist das Litiumatom annähernd tetraedrisch von den Stickstoffatomen der beiden tmed-Moleküle koordiniert. Die Li–N-Abstände variieren zwischen 2.07 und 2.17 Å [19].





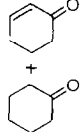
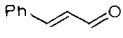
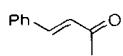
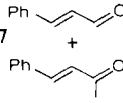
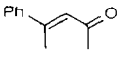
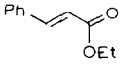
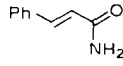
Reaktionen von $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{Lu}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_4]$ mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen

1 reagiert mit α,β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen schon bei sehr milden Bedingungen unter Addition an das Enon-System. Die nach Hydrolyse erhaltenen Additionsprodukte sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Reaktionen zeigen, dass mit dem harten Alkylierungsmittel **1** überwiegend 1,2-Additionsprodukte gebildet werden. Die Tendenz zur Bildung von 1,4-Additionsprodukten ist aber grösser als bei vergleichbaren Reaktionen mit $[\text{Li}(\text{tmed})]_3[\text{Ln}(\text{CH}_3)_6]$ [7]. Zur Übertragung des t-Butylrestes an das organische Substrat ist die α,β -ungesättigte Situation am Carbonyl notwendig, wie die Vergleichsreaktion mit Cyclohexanon zeigt. Die Farbänderung nach gelb im Verlauf dieser Reaktion deutet auf eine primäre Anlagerung hin, im Hydrolysat ist aber nur ein geringer Anteil an 1-t-Butylcyclohexanol nachweisbar.

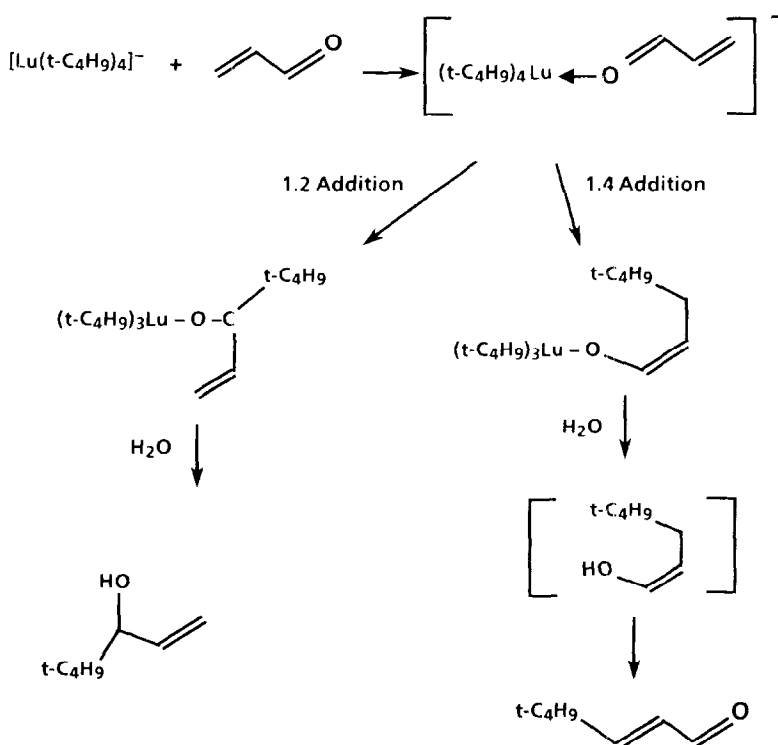
Es gelang in keiner der durchgeführten Reaktionen, ein metallorganisches Zwischenprodukt mit Lutetium–Kohlenstoff-Bindungen zu isolieren. Die ^1H -NMR-Spektren dieser Zwischenprodukte deuten auf das Vorliegen von Koordinationspolymeren hin, wobei die Anlagerung des Carbonyl-Sauerstoffs an das Lutetiumatom wahrscheinlich ist, was dann zu folgendem Reaktionsablauf führt (Schema 1).

Alle vier t-Butylgruppen von **1** sind übertragbar. Die unterschiedlichen Produktverhältnisse der Reaktionen von **1** mit Cyclohexanon sind auf lokale Überhitzungen zurückzuführen. Die Konkurrenzreaktion zwischen Zimtaldehyd und Benzalacetone zeigt, dass der Aldehyd etwas schneller reagiert als das Keton. Die bei dieser Reaktion gefundenen Produktverhältnisse sind denen der Einzelreaktionen vergleichbar. Der höchste Anteil an 1,4-Additionsprodukt wird bei am β -C-Atom sterisch ungehinderten, ungesättigten Carbonylverbindungen erzielt. Zwei Methylgruppen bzw. eine Phenylgruppe an C_4 verringern den Anteil des 1,4-Produktes um etwa die Hälfte. Der Einfluss einer sterischen Hinderung am C_3 ist dagegen als gering einzuschätzen.

TABELLE 1
 ERGEBNISSE DER UNTERSUCHTEN ALKYLIERUNGSREAKTIONEN

Enon	Verhältnis Enon zu [Li(tmed) ₂][Lu(t-Bu) ₄] (1)	Reaktions- Temperatur (°C)	Ausbeute (%)	
			1,2-Produkt	1,4-Produkt
2 	4/1	-78	~ 50	~ 50
3 	1/1	-78	> 80	< 20
4 	4/1	-78	> 70	< 30
	1/1	-78	~ 50	~ 50
5 	4/1	-78	~ 5 ^a	
4+5 	^b	-78	> 67	< 28
			~ 5	
6 	4/1	-78	> 90	< 10
	4/1	-78	> 90	< 10
7 	4/1	20	> 75	< 25
	4/1	34	> 66	< 33
	4/1	66	> 66	< 33
	4/1	66	> 66	< 33
6+7 	^c	-78	> 90	< 10
			> 90	< 10
8 	4/1	-78	> 90	< 10
9 	4/1	20		~ 15 ^d
10 	4/1 ^e	-78		
	4/1 ^e	34		

^a Es wurden 95% 5 nicht umgesetzt. ^b 4/5/1 = 4:4:1. Der Umsatz des Enons 4 betrug 95% und der von 5 5%. ^c 6/7/1 = 4:4:1. Der Umsatz des Enons 6 betrug 55% und der von 7 45%. ^d Es wurden nur 15% des Esters umgesetzt. Als einziges Produkt wurde ein 1,4-Addukt beobachtet, bei dem die OEt-Gruppe durch einen C₄H₉-Rest ersetzt war. ^e Es konnten keine Umsetzungsprodukte identifiziert werden.



SCHEMA 1

Es gelang nicht, ein Produkt aus der Reaktion von **1** mit dem einfachsten Glied dieser Reihe, Butenal, zu isolieren. Der Versuch, Reaktionsprodukte mit Trimethylchlorosilan abzufangen, führte bei keiner Umsetzung zum Ziel.

Nach der Reaktion von **1** mit Zimtaldehyd sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsprodukte 2 Konformere feststellbar. Im Verlauf dieser Reaktion bildet sich ferner zu 10% der ungesättigte Alkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$. Zimtsäure wird von **1** nicht zweifach alkyliert. Aus der Reaktionslösung lässt sich ein farbloses, kristallines Produkt isolieren, das aber nicht näher untersucht wurde. Die beiden Ausgangsprodukte sind nicht mehr präsent. Ein doppelt alkyliertes Produkt entsteht bei der Reaktion von **1** mit Zimtsäureethylester. Neben 80% unumgesetztem Ester findet man 13% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{COC}_4\text{H}_9\text{-t}$. Zimtsäureamid reagiert dagegen, selbst bei erhöhter Temperatur, nicht mit **1** zu isolierbaren Additionsprodukten, obwohl auch im Verlauf dieser Reaktion eine Farbänderung auftritt.

Die Reaktion von **1** mit ungesättigten Nitrilen, wie $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCN}$, führt zu Reaktionsprodukten, deren Massenspektren der Zusammensetzung (Nitril + $\text{t-C}_4\text{H}_9$) und (Nitril + $2(\text{t-C}_4\text{H}_9)$) entsprechen. Die Struktur dieser Additionsverbindungen konnte jedoch bislang noch nicht ermittelt werden.

Identifizierung der Reaktionsprodukte mit GC/MS

GC/MS ist für die Aufklärung von Produktgemischen organischer Verbindungen eine ideale Methode, da in einem Arbeitsgang Trennung und Identifizierung der

TABELLE 2
 INTERPRETATION DER GC/MS-SPEKTREN VON DEN ALKYLIERUNGSPRODUKTEN

Enon	Produkt	Molge- wicht vom Produkt	EI-70 eV-Massenspektren				Basis- peak (<i>m/z</i>)			CI-Isobutan: Basispeak
			Intensitäten (relativ in % zum Basispeak)				$C_4H_9^+$	$[M - C_4H_9]^+$	$C_4H_9^+$	
			M^{++}	$[M - CH_3]^+$	$[M - CH_5O]^+$	$[M - C_4H_8]^{++}$				
2	1.2	128	2	2	73	82	47	43	0.89	
	1.4	128	0.5	4	11	8	31	43	1.38	
3	1.2	146	1	3	3	100	9	99	0.03	
	1.4	146	1	1	7	5	27	43	1.4	
4	1.2	144			0.5	7	9	97	0.07	
	1.4	144	7	2	1	53	21	41	2.5	
6	1.2	190	5	1	11	100	29	133	0.11	
	1.4	190	3	4	45	7	100	57	6.4	
7	1.2	204	1	1	8	100	9	147	0.08	
	1.4	204	1	1	50	5	46	43	10	
8	1.2	218	0.1	0.1	9	64	7	43	0.14	
	1.4	218	1	1	30	3	42	43	10	

^a V = Verhältnis von $[M - C_4H_8]^{++}/[M - C_4H_9]^+$.

Komponenten möglich sind. Eine Abschätzung der Produktverteilung ist bei chemisch verwandten Verbindungen ebenfalls möglich.

Die Bestimmung des Molekulargewichts bereitet sowohl bei Alkoholen (1,2-Addukte) wie auch bei *t*-Butyl-substituierten Verbindungen Probleme, weil in EI-Massenspektren [20] oft kein Molekülion auftritt. Bei den durch 1,4-Addition entstandenen *t*-Butyl-substituierten Verbindungen liefert die CI-Massenspektrometrie [21] hingegen sehr intensive Molekülionen, während bei den Alkoholen immer noch der Verlust von H₂O dominiert. So ist man bei den Alkoholen darauf angewiesen, aus den bei beiden Ionisationsmethoden differierenden Fragmenten Rückschlüsse auf das Molekulargewicht zu ziehen.

Die 1,2-*t*-Butyl-Addukte von Methyl-vinylketon, 2-Methylbuten-3-on und Cyclohexenon zeigen kein Molekülion im 70 eV EI-Massenspektrum. Bei dem Addukt von Methyl-vinylketon zeigen der Verlust von C₄H₉ (*m/z* 71.82%) und das C₄H₉⁺ Ion selbst (*m/z* 57.47%) ein Molekulargewicht von 128 Dalton an. Bei den gefundenen Addukten von 2-Methylbuten-3-on und Cyclohexenon ist das Auftreten von C₄H₉⁺ nicht eindeutig genug, der Vergleich mit dem H₂O-Verlust in den CI-Spektren ergibt aber wiederum die Molekulargewichte. Analog zu Methylvinylketon führen auch bei den Addukten von 1-Phenylbuten-2-methyl-3-on die Fragmente zum Molekulargewicht. Bei den Addukten von Zimtaldehyd und Benzalacetone konnte das Molekulargewicht direkt aus dem vorhandenen Molekülion bestimmt werden.

Die Frage nach der Position der *t*-Butylgruppe, d.h. 1,2- versus 1,4-Addition, kann durch Analyse der EI-Massenspektren eindeutig beantwortet werden, da diese Frage auch die Frage "Keton" versus "Alkohol" beinhaltet. So zeigen alle 1,2-Addukte ausnahmslos eine sehr ausgeprägte C₄H₉⁺-Abspaltung. Die treibenden Kräfte sind dabei die starke Neigung zur α -Spaltung bei Alkoholen unter Ausbildung eines protonierten Ketons und die relativ schwache C-C-Einfachbindung einer *t*-Butylgruppe. Dagegen bestimmt bei den 1,4-Addukten, bei denen C₄H₉⁺ nicht via α -Spaltung zu eliminieren ist, die relativ hohe Stabilität von Isobuten das stärkere Auftreten der entsprechenden Abspaltung. So lässt sich einfach durch Berechnung des Intensitätsverhältnisses von $[M - C_4H_8]^+ / [M - C_4H_9]^+$ zwischen 1,2- und 1,4-Addukt unterscheiden, wobei Werte > 1 für ein 1,4-Addukt und Werte < 1 für ein 1,2-Addukt typisch sind (Tabelle 2).

Eine zusätzliche Unterscheidungsmöglichkeit bietet bei den Addukten von Cyclohexenon die Retro-Diels-Alder Spaltung [22]. Sie benötigt eine *endo*-Doppelbindung und tritt daher auch nur bei dem 1,2-Addukt (*m/z* 116.2%) auf.

Ein Wort verdient noch die CH₃O-Abspaltung, die bei allen Addukten auftritt. Einen Sinn ergibt dieses Fragment nur als kombinierte CH₃⁺ und H₂O-Abspaltung.

Um die Resultate der EI-Massenspektren zu überprüfen, wurden die Addukte von Benzalacetone und 1-Phenylbuten-2-methyl-3-on mit präparativer Gaschromatographie getrennt und mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert. Die so erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Ergebnisse der Massenspektrometrie.

Experimentelles

Alle Operationen wurden bis zur Hydrolyse in Schlenkgefäßen unter gereinigtem Argon durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren über Na/K-Legierung getrocknet. LuCl₃ wurde aus Lu₂O₃ durch Reaktion mit NH₄Cl hergestellt [23]. Die

Ausbeuten der Umsetzungen wurden mittels eines Gaschromatographen Hewlett-Packard HP 5890, sowie durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Bruker WH 270), der Reaktionsverlauf an einer GC/MS-Kombination MAT 44S der Firma Varian MAT, Bremen (GC: Modell 3700, Varian, direkte Kopplung, kombinierte EI/CI Ionenquelle, Trägergas He, Säule: 25 m \times 0.2 mm "fused silica" Kapillarsäule, stationäre Phase CP Sil 5) ermittelt, die Reaktionsprodukte wurden durch Massenspektrometrie wie auch durch ihre $^1\text{H-NMR}$ - (Bruker WH 270) und IR-Spektren (Perkin-Elmer 457) identifiziert. Die GC/MS-Spektren wurden unter folgenden Bedingungen gemessen: GC: Säule: Trennflüssigkeit CP Sil 5 CB auf Fused Silica (0.325 mm Durchmesser). Temperaturen: Einspritzblock: 300°C, Säule: 80°C isotherm, Kopplung: 200°C. Trägergas: Helium, 0.5 Torr Vordruck auf der Säule,

TABELLE 3

BEDINGUNGEN DER UNTERSUCHTEN ALKYLIERUNGSREAKTIONEN

Einwaage [Li(tmed) ₂][Lu(t-C ₄ H ₉) ₄] (1) (g)	Einwaage Enon	Lösungsmittel (ml)	Reaktionstemp. (°C)	Reaktionszeit (h)	Bemerkungen
0.87	0.15 ml 2	10, Et ₂ O	-78	2	<i>a</i>
0.83	0.15 ml 3	20, Et ₂ O	-78	2	
2.60	0.478 ml 4	50, Et ₂ O	-78	2	<i>b</i>
1.71	1 ml 4	20, Et ₂ O	-78	2	<i>b</i>
0.13	0.082 ml 5	10, Et ₂ O	-78	2	<i>a</i>
0.11	{ 0.066 ml 4 und 0.066 ml 5	10, Et ₂ O	-78	2	
1.07	0.85 ml 6	25, Et ₂ O	-78	2	<i>c</i>
0.88	0.80 g 7	25, Et ₂ O	-78	2	<i>d</i>
0.24	0.22 g 7	20, Et ₂ O	21	1	
0.07	0.06 g 7	5, Et ₂ O	34	1	<i>a</i>
0.12	0.11 g 7	5, THF	66	1	
0.22	{ 0.17 g 6 und 0.20 g 7 in 5 ml Et ₂ O	20, Et ₂ O	-78	2	
0.74	0.69 g 8	20, Et ₂ O	-78	2	<i>e</i>
0.74	0.67 g 9	20, Et ₂ O	20	6	<i>f</i>
0.17	0.16 g 10	10, Et ₂ O	-78	2	<i>g</i>
0.17	0.16 g 10	10, Et ₂ O	34	6	<i>g</i>

a Die Reaktionslösung färbte sich gelb. *b* Das entstehende 1,2-Addukt (Alkohol) ist bei 20°C nicht stabil und zersetzt sich zum grössten Teil innerhalb von 24 h. Abfangen mit Trimethylchlorsilan führte nicht zu den silylierten Produkten. *c* Die Reaktionslösung färbte sich gelbbraun und wurde beim Erwärmen auf 20°C orangerot. *d* Die Reaktionslösung färbte sich gelbbraun und wurde beim Erwärmen auf 20°C zitronengelb. *e* Die Reaktionslösung färbte sich rot und wurde beim Erwärmen auf 20°C gelb. *f* Es wurden nur 15% des Esters umgesetzt. Als einziges Produkt wurde ein 1,4-Addukt beobachtet, bei dem die OEt-Gruppe durch einen C₄H₉-Rest ersetzt war. *g* Es wurde keine Umsetzung beobachtet.

Split: 1 : 20, Einspritzmenge: 1 μ l Lösung in Ether. MS: EI-Spektrum: Quellendruck: 5×10^{-6} Torr, Quelltemperatur: 200°C, Elektronenenergie: 70 eV, Emissionsstrom: 0.8 A. CI-Spektrum: Quellendruck: 10^{-4} Torr, Reaktandgasdruck: 5×10^{-1} Torr, Reaktandgas: Isobutan, Quelltemperatur: 200°C, Emissionsstrom: 0.5 A.

Bis(tetramethylethylendiamin)lithium tetrakis-t-butyllutetat(III)

Zu einer Suspension von 5.78 g (20.5 mmol) LuCl_3 in 150 ml Diethylether werden bei -30°C 55 ml einer 1.53 M Lösung von t-Butyllithium in Pentan rasch zugetropft. Nach 30 Min Rühren wird das entstandene Lithiumchlorid abgefrittet und die Lösung mit 3.5 ml tmed versetzt. Das Rohprodukt wird durch Zugabe von 100 ml Pentan isoliert. Ausbeute 13 g (76%) **1**. Durch mehrmaliges Lösen dieses farblosen Pulvers in Ether und Ausfällen mit Pentan kann **1** gereinigt werden. Einkristalle sind daraus durch langsames Eindampfen einer etherischen Lösung zu gewinnen. Schmelzpunkt: 92°C unter Zersetzung. Analysen: Gef.: C, 52.36; H, 10.52; N, 8.61. $\text{C}_{28}\text{H}_{68}\text{LiLuN}_4$ ber.: C, 52.89; H, 10.78; N, 8.81%. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): 0.95 (t- C_4H_9), 2.25 (CH_2N), 2.11 (CH_3N). IR (Nujol, in cm^{-1}): 2750s, 2720s, 2670s, 1360s, 1290s, 1248m, 1218m, 1184m, 1160s, 1138s, 1130s, 1098m, 1070m, 1030s, 1016s, 988m, 950s, 790sh, 780s, 775sh, 740w, 725w, 590m, 486s, 475s, 440m, 344m,br.

Reaktionen von 1 mit α,β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen

In einem typischen Ansatz werden 0.88 g (1.37 mmol) **1** in 25 ml Ether bei -78°C gelöst, mit 0.80 g (5.48 mmol) Benzalaceton versetzt und danach langsam aufgetaut. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird mit 1 ml gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung versetzt, und danach die organische Phase abgetrennt. Aus dieser Phase werden 1.03 g (97%) des Gemisches aus 1,2- und 1,4-Additionsprodukt gewonnen. Aus den Reaktionsgemischen wurden $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CHCH(OH)C}_4\text{H}_9\text{-t}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CHC(CH}_3\text{)(OH)C}_4\text{H}_9\text{-t}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(C}_4\text{H}_9\text{-t)-CH}_2\text{COCH}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=C(CH}_3\text{)C(CH}_3\text{)(OH)C}_4\text{H}_9\text{-t}$ präparativ am GC als Vergleichssubstanzen isoliert. Die in Tabelle 3 angegebenen Ausbeuten sind durch Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und durch Gaschromatographic (HP 5890) ermittelt.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Die Arbeiten wurden ausserdem durch Sondermittel der TU Berlin im Rahmen des Forschungsprogramms "Materialien für neue Technologien" unterstützt.

Literatur

- 1 H. Schumann, F.W. Reier und E. Palamidis, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) C30.
- 2 F.A. Hart und M.S. Saran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 1616.
- 3 F.A. Hart, A.G. Massey und M.S. Saran, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 147.
- 4 M.F. Lappert und R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 126.
- 5 S.A. Cotton, F.A. Hart, M.B. Hursthouse und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 1225.
- 6 H. Schumann, J. Pickardt und N. Bruncks, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 127; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 120.

- 7 H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz und K. Eckart, *Organometallics*, 3 (1984) 69.
- 8 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 475; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 474.
- 9 H. Schumann und W. Genthe in K.A. Gschneider und L.R. Eyring (Hrsg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 7, North-Holland, Amsterdam, 1984, Chapter 53, S. 445.
- 10 H. Schumann in T.J. Marks und I.L. Fragala (Hrsg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1985, S. 1.
- 11 P.L. Watson und G.W. Parshal, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 51.
- 12 N.R. Natale, *Org. Prep. Proced. Int.*, 15 (1983) 389.
- 13 T. Imamoto, Y. Tawarayama, T. Kusumoto und M. Yokoyama, *J. Synth. Org. Chem. Japan*, 42 (1984) 143.
- 14 H.B. Kagan, in T.J. Marks und I.L. Fragala (Hrsg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1985, S. 49.
- 15 R.G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinsons and Ross, Stroudsburg, Pa, 1973.
- 16 P.T. Beurskens, W.P. Bosmann, H.M. Doesburg, R.O. Gould, Th.E.M. Van den Hark, P.A.J. Prick, J.H. Noordik, G. Beurskens, V. Parathasarathi, H.J. Bruins Slot und R.C. Haltiwanger, DIRDIF, Program for structure solution knowing partial structure. Univ. of Nijmegen, 1984.
- 17 H. Schumann, I. Albrecht, J. Pickardt und E. Hahn, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) C5.
- 18 H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks und J. Pickardt, *Organometallics*, 1 (1982) 1194.
- 19 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51662, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 20 Zur Interpretation von EI-Massenspektren siehe: (a) H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D.H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*; Holden Day, San Francisco, 1967; (b) F.W. McLafferty, *Interpretation of Mass Spectra*; W.A. Benjamin Inc., Reading, Massachusetts, 1973.
- 21 A.G. Harrison, *Chemical Ionization Mass Spectrometry*; CRC Press, Florida, 1983.
- 22 F. Turecek und V. Hanus, *Mass Spectrom. Rev.*, 3 (1984) 85.
- 23 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1962, Band 2, S. 1002.