

(CH₂CH₂O) beobachtet. Im ¹H-NMR-Spektrum von **5** findet man ein schlecht aufgelöstes Triplett bei $\delta = 3.43$ (CH₂OH); Signale bei tiefem Feld fehlen, was ebenfalls für die vollständige Abspaltung der Schutzgruppen R spricht. Das ¹¹B-NMR-Spektrum weist Signale bei $\delta = 37.8$ (B_{9,12}) und 22.4 (B_{8,10}) auf, die nahezu mit denen von **2** übereinstimmen; die Signale von B_{4,5,7,11} ($\delta = -6.2$) und B_{3,6} ($\delta = -14.5$) sind jedoch stark verbreitert. Wird **4** unter den gleichen reduktiven Bedingungen umgesetzt, entsteht in 87% Ausbeute das Polyol **6**, das sehr ähnliche ¹³C-, ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren liefert wie **5**.

Die Polyole **5** und **6** wurden durch Umsetzung mit ClSO₃H^[14] in die entsprechenden Polysulfate **7** bzw. **8** (Schema 2) überführt und so (bei hohen und niedrigen pH-Werten) wasserlöslich gemacht. Die Reaktion der Alkohole zu den gewünschten Bor-Superclustern **7** und **8** wurde durch ¹³C-NMR- (Signale bei $\delta = 68.5$ (CH₂OSO₃H) und 29.5 (B₁₀H₁₀C₂CH₂)) und ¹H-NMR-Spektroskopie (breite Signale bei $\delta = 3.72$ (CH₂OSO₃H) und 1.35 [(CH₂)₃B₁₀H₁₀C₂(CH₂)₃C{CH₂CH₂}₃]) bestätigt. Wird der pH-Wert einer Lösung von Dodecasulfattetra-*o*-carboran **7** in D₂O durch Zugabe von festem Na₂CO₃ erhöht, beobachtet man eine Tieffeldverschiebung des ¹H-NMR-Signals der endständigen Sulfatomethylenheiten auf $\delta = 3.98$.

Computererzeugte raumfüllende Modelle^[15] der Bor-Supercluster mit wasserlöslichen oder auch nichtwasserlöslichen Endgruppen zeigen, daß in den Kaskadenmolekülen ein beträchtliches „Leervolumen“ vorhanden ist, in dem mehrere icosaedrische *o*-Carboraneinheiten Platz finden. Mit Röntgenstrukturdaten^[16] wurden einzelne Icosaeder erzeugt, die einen Durchmesser von 5.6 Å aufweisen. Für die vollständig gestreckte Konformation wurde der Abstand zwischen den interessierenden Verzweigungszentren vor und nach der Behandlung mit B₁₀H₁₄ zu 11.1 bzw. 9.6 Å bestimmt.

Wir konnten somit zeigen, daß das Innere eines Kaskadenmoleküls in einem genau definierten Abstand von der Oberfläche modifiziert werden kann. Mit einer guten Planung beim Aufbau des Kaskadenmoleküls sollte es möglich sein, eine Reihe von metall- oder nichtmetallhaltigen Bausteinen ortsspezifisch kovalent im Molekül zu binden, es sei denn, daß die maximale Packungsdichte bereits erreicht ist. Außerdem sollte man in aufeinanderfolgenden Generationen unterschiedliche oder auch gleiche Gastmoleküle einbauen können. Derzeit arbeiten wir am Aufbau von Kaskadenmolekülen mit kovalent gebundenen metallhaltigen und organischen Gruppen in ihrem Inneren.

Eingegangen am 11. Oktober 1993 [Z 6405]

- [1] Eine kürzlich erschienene Übersicht: H.-B. Meckelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1571.
- [2] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1176; G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, *ibid.* **1991**, *103*, 1207 bzw. **1991**, *30*, 1178; G. R. Newkome, C. N. Moorefield, US-A 5154853, 13. Oktober 1992.
- [3] C. J. Hawker, K. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1287.
- [4] L. Lochmann, K. L. Wooley, P. T. Ivanova, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7043.
- [5] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1993**, *34*, 75.
- [6] Die Bezeichnungen *endo* und *regio* beschreiben Reaktionen, die im Inneren der Kaskadenüberstruktur bzw. an bestimmten Positionen ablaufen.
- [7] M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 997; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 950; H. Nemoto, J. G. Wilson, H. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 435; M. Miura, D. Gabel, G. Oenbrink, R. G. Fairchild,

Tetrahedron Lett. **1990**, *31*, 2247; H. Ketz, W. Tjarks, D. Gabel, *ibid.* **1990**, *31*, 4003.

- [8] J. Plešček, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 269.
- [9] Nomenklaturvorschlag für Kaskadenmoleküle: G. R. Newkome, G. R. Baker, J. K. Young, J. G. Traynham, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 641. Danach ist **4** als [36-Kaskade:methan[4]:(nonylidin):(5,6-(1,2-dicarbo-closo-dodecaboran)nonylidin):(2-oxapentyl)benzol] zu bezeichnen.
- [10] H. Nöth, B. Wrackmeyer in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds* (Hrsg.: P. Dichtl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, New York, **1978**, S. 103–104.
- [11] G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams in *Electron Deficient Boron And Carbon Clusters*, Wiley-Interscience, New York, **1991**, S. 105–110.
- [12] R. N. Grimes in *Carboranes* (Hrsg.: P. M. Maitlis, F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, New York, **1970**, Kap. 6.
- [13] G. M. Anantharamaiah, K. M. Sivanandaiah, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. 1* **1977**, 490.
- [14] S. R. Sandler, W. Karo in *Organic Functional Group Preparations, Vol 12-III* (Hrsg.: H. H. Wasserman), Academic Press, New York, **1989**, S. 141.
- [15] Theoretische Berechnungen und raumfüllende Modelle wurden mit einer Silicon-Graphics-4D50GT-Graphik-Workstation unter Verwendung der Quanta-Molecular-Modeling-Software (erhältlich bei Molecular Simulations) durchgeführt.
- [16] D. Voet, W. B. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1679.

Hydroxylamin, Hydrazin und Diazen als einzähnige Liganden in Ruthenium- und Osmiumkomplexen**

Tan-Yun Cheng, Adrian Ponce, Arnold L. Rheingold und Gregory L. Hillhouse*

Diazen HN=NH zählt zu den reaktivsten Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen und disproportioniert bereits bei -150°C in der kondensierten Phase zu N₂ und N₂H₄^[1]. Trotzdem ist dieses Molekül von großer Bedeutung, beispielsweise als Reagens bei der stereoselektiven *cis*-Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen oder als mögliche Zwischenstufe in anorganischen und bioanorganischen N₂-Reduktionsprozessen^[2]. Diazen wird in Lösung, besonders in flüssigem NH₃^[3], und durch Koordination an Übergangsmetallzentren stabilisiert, wobei es meist als Brückenligand über die freien Elektronenpaare seiner beiden N-Atome an zwei Metallzentren gebunden ist^[4]. Wir berichten hier über die Synthese von neuen Diazenruthenium- und -osmiumkomplexen sowie über die erste strukturelle Charakterisierung von Komplexen mit η^1 -koordinierten H₂NNH₂- und HN=NH-Liganden.

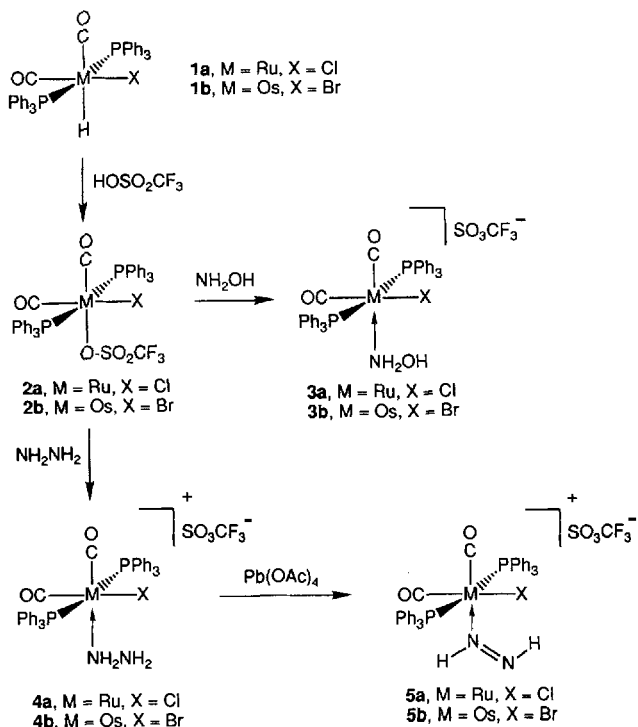
Die Hydridokomplexe **1a** und **1b** reagieren mit Trifluormethansulfonsäure zu H₂ und den entsprechenden Trifluormethansulfonatokomplexen **2a** ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2071$, 2006; $\tilde{\nu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3) = 1329$ cm⁻¹) bzw. **2b** ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2054$, 1985; $\tilde{\nu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3) = 1335$ cm⁻¹).

Hydroxylamin und Hydrazin verdrängen den CF₃SO₃-Liganden, wobei die Salze **3** bzw. **4** entstehen, in denen Hydroxylamin bzw. Hydrazin über eines der Stickstoffatome einzähnig an das

[*] Prof. G. L. Hillhouse, T.-Y. Cheng, A. Ponce
Searle Chemistry Laboratory, Department of Chemistry
The University of Chicago
5735 S. Ellis Avenue, Chicago, IL 60637 (USA)
Telefax: Int. + 312/702-0805

Prof. A. L. Rheingold
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den US National Institutes of Health (GM-41650 für G. L. H.) und der Amoco Foundation (undergraduate research fellowship für A. P.) gefördert.



Metallzentrum koordiniert sind. Die spektroskopischen Daten der Komplexe sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Hydrazin-

Tabelle 1. IR-, ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopische Daten von 3–5.

	3a	3b	4a	4b	5a	5b
$\bar{\nu}(\text{CO})$ [a]	2069, 2012	2055, 1992	2070, 2010	2058, 1985	2070, 2019	2061, 2001
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [b]	24.86 (s)	–2.24 (s)	27.09 (s)	–2.65 (s)	25.56 (s)	–1.65 (s)
^1H -NMR: [c]						
$\delta(\text{M}-\text{NH}_2\text{Y})$ (Y = OH, NH_2)	5.50 (t) $^3J_{\text{PH}} = 4.3$	5.46 (t) $^3J_{\text{PH}} = 4.4$	4.33 (br. m)	4.35 (br. m)	–	–
$\delta(\text{M}-\text{NH}_2\text{Y})$ (Y = OH, NH_2)	8.22 (br.)	8.66 (br.)	3.35 (t) $^3J_{\text{HH}} = 4.9$	3.56 (t) $^3J_{\text{HH}} = 4.5$	–	–
$\delta(\text{MNH}=\text{NH})$	–	–	–	–	16.64 (d) $^3J_{\text{HH}} = 29.3$	16.60 (d) $^3J_{\text{HH}} = 29.4$
$\delta(\text{MNH}=\text{NH})$	–	–	–	–	15.43 (dt) $^3J_{\text{HH}} = 29.3$, $^4J_{\text{PH}} = 1.9$	15.53 (dt) $^3J_{\text{HH}} = 29.4$, $^4J_{\text{PH}} = 2.2$

[a] Fluorolub-Verreibung, in cm^{-1} . [b] 202 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C. [c] 500 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C, Kopplungskonstanten in Hz.

komplexe 4 können bei niedriger Temperatur mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ zu den stabilen Diazenkomplexen 5 oxidiert werden. Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 5 weisen bei tiefem Feld ($\delta = 17$ –15) ein für ABX_2 -Systeme typisches Signalmuster auf. Dieses ist charakteristisch für Diazenprotonen von einzähnigen *trans*- $\text{HN}=\text{NH}$ -Liganden, die mit zwei äquivalenten ^{31}P -Atomen koppeln^[15]. Die Komplexe 5 werden in ähnlicher Weise wie der verwandte Diazenkomplex $[\text{W}(\text{HN}=\text{NH})(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ hergestellt^[15]. Bis jetzt konnten wir noch kein stabiles Komplex-Kation mit einem Nitrosylwasserstoffliganden ($\text{M} \leftarrow \text{NH}=\text{O}$) durch die entsprechende Oxidation der Verbindungen 3 erhalten, obwohl ein neutraler Osmiumkomplex $[\text{Os}(\text{Cl})_2(\text{CO})(\text{NH}=\text{O})(\text{PPh}_3)_2]$ 6 mit diesem Liganden bekannt ist^[16].

Die Molekülstrukturen der röntgenographisch untersuchten Osmiumkomplexe 4b und 5b sind interessant, da sie einen Ver-

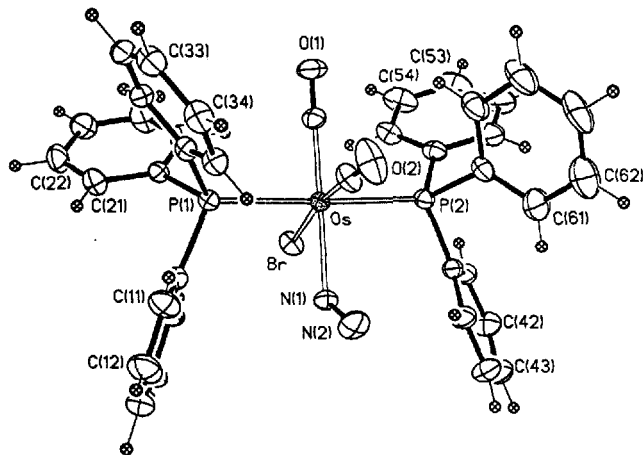


Abb. 1. Struktur des Kations von 4b im Kristall.

gleich zwischen den Hydrazin- (4b) und Diazenliganden (5b) in derselben Koordinationsumgebung ermöglichen^[7]. Beide Komplex-Kationen sind pseudo-oktaedrisch mit *cis*-ständigen Carbonyl- und *trans*-ständigen Triphenylphosphanliganden. Die Os-N- (2.181(3) Å) und N-N-Bindungen (1.451(7) Å) in 4b sind im üblichen Bereich von Einfachbindungen (Abb. 1); der Os-N-N-Winkel ist mit 119.3(3)° etwas größer als der ideale Tetraederwinkel^[8].

Das wichtigste Strukturmerkmal von 5b (Abb. 2) ist der zweifelsfrei charakterisierte, einzähnig an das Osmiumzentrum koordinierte *trans*- $\text{HN}=\text{NH}$ -Ligand. Die Positionen der Wasserstoffatome im Diazen konnten lokalisiert und verfeinert werden^[9]. Der N-N-Abstand in 5b ist mit 1.166(17) Å recht kurz, liegt aber unter Berücksichtigung der experimentellen Fehlergrenzen noch innerhalb des erwarteten Bereichs für N=N-Bindungen. Die Os-N-Bindung ist mit 2.118(12) Å kürzer als die in 4b, was auf den kleineren Kovalenzradius des sp^2 -hybridisierten N-Atoms im Diazen im Vergleich zum Radius des sp^3 -hybridisierten N-Atom im Hydrazin zurückgeführt werden kann. Der Os-N-N-Winkel (13.59(10)°) in 5b ist gegenüber einem idealen 120°-Winkel deutlich aufgeweitet. Die metrischen Parameter des Diazenliganden in 5b sind diejenigen des (ebenfalls einzähnigen) isoelektronischen $\text{HN}=\text{O}$ -Liganden in 6

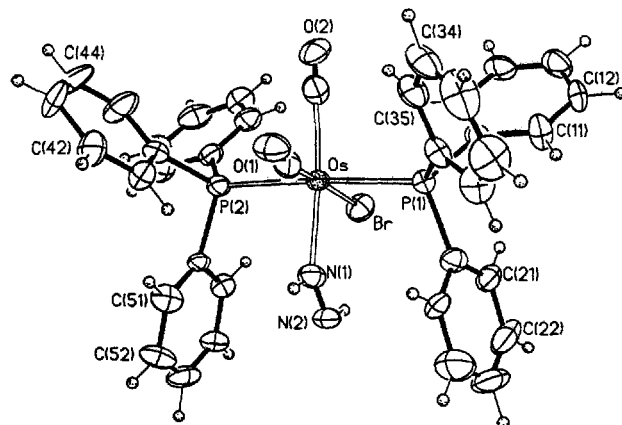


Abb. 2. Struktur des Kations von 5b im Kristall.

sehr ähnlich (N-O 1.193(7), Os-N 1.915(6) Å, \angle Os-N-O 136.9(6)°)^[6].

Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zu monosubstituierten Diazenen, die normalerweise als *cis*-HN=NR-Liganden koordiniert sind^[10], die Stammverbindung Diazen ausschließlich *trans*-HN=NH-Komplexe bildet. Nachdem nun einige Komplexe mit einzähnig koordinierten Diazenliganden verfügbar sind, untersuchen wir momentan die Reaktivität dieser Verbindungen.

Arbeitsvorschriften

Alle Reaktionen wurden unter Argon mit Ar-gesättigten und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

2b: Zu einer Lösung von **1b** (1.00 g, 1.17 mmol) [11] in 35 mL CH₂Cl₂ wurden unter Rühren 0.11 mL HOSO₂CF₃ gegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde das Lösungsmittelvolumen verringert und 0.88 g (75%) **2b** durch Zugabe von Et₂O als weiße Kristalle ausgefällt. **2a** wurde analog in 70% Ausbeute aus **1a** hergestellt.

3b: In eine Lösung von **2b** (0.15 g, 0.15 mmol) in 10 mL CH₂Cl₂ wurde unter Rühren NH₂OH (0.025 g, 0.75 mmol) eingebracht [12]. Die Lösung wurde für 15 min gerührt, danach weitere 0.025 g NH₂OH zugegeben und weitere 10 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert, das Lösungsmittelvolumen verringert und 0.077 g (50%) **3b** durch Zugabe von Et₂O als weißes Pulver ausgefällt. **3a** wurde analog in 90% Ausbeute aus **2a** hergestellt.

4b: In eine Lösung von **2b** (0.50 g, 0.50 mmol) in 30 mL CH₂Cl₂ wurden 24 µL (0.75 mmol) 98proz. NH₂NH₂ eingebracht [12]. Die Lösung wurde für 15 min gerührt, danach weitere 8 µL Hydrazin zugegeben und weitere 15 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Lösungsmittelvolumen verringert und 0.41 g (80%) **4b** durch Zugabe von Et₂O als weißes Pulver ausgefällt. **4a** wurde analog in 90% Ausbeute aus **2a** hergestellt.

5b: Eine Probe von **4b** (0.10 g, 0.10 mmol) wurde in einen mit einer Feststoffzuführung (0.05 g, 0.12 mmol Pb(OAc)₄) ausgerüsteten 25 mL-Zweihalskolben gegeben. Die Apparatur wurde evakuiert, 5 mL CHCl₃ bei -40 °C in den Kolben vacuum-transferiert und Pb(OAc)₄ portionsweise in die kalte, gut gerührte Lösung gegeben. Die Lösung wurde für 10 min gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Der Extrakt wurde filtriert, das Lösungsmittelvolumen verringert und 0.064 g (64%) **5b** als blaßgelbes Pulver durch Zugabe von Petroether ausgefällt. **5a** wurde analog in 40% Ausbeute aus **4a** hergestellt, die Temperatur bei dieser Reaktion jedoch auf -78 °C gehalten.

Eingegangen am 5. Oktober 1993 [Z 6394]

- [1] N. Wiberg, H. Bachhuber, G. Fischer, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 889; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 829.
- [2] R. A. Back, *Rev. Chem. Intermed.* **1984**, *5*, 293; S. Hünig, H. R. Müller, W. Thier, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 271; C. E. Miller, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 254; J. M. Manriquez, R. D. Sanner, R. E. Marsh, J. E. Bercau, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3042; D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 1; R. N. F. Thorneley, R. R. Eady, D. J. Lowe, *Nature (London)* **1978**, *272*, 5578; R. A. Henderson, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *27*, 198.
- [3] C. Willis, R. A. Back, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 3605; R. A. Back, C. Willis, *ibid.* **1974**, *52*, 2513.
- [4] D. Sellmann, A. Brandl, R. Endell, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 1019; D. Sellmann, K. Jödden, *ibid.* **1977**, *89*, 480 bzw. **1977**, *16*, 464; D. Sellmann, E. Böhlen, M. Waeber, G. Huttner, L. Zsolnai, *ibid.* **1985**, *97*, 984 bzw. **1985**, *24*, 981; D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knoch, M. Moll, *ibid.* **1989**, *101*, 1244 bzw. **1989**, *28*, 1271; G. Huttner, W. Gartzke, K. Allinger, *ibid.* **1974**, *86*, 860 bzw. **1974**, *13*, 822; D. Sellmann, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, C46; G. Huttner, W. Gartzke, K. Allinger, *ibid.* **1975**, *91*, 47; D. Sellmann, A. Brandl, R. Endeil, *ibid.* **1973**, *49*, C22; J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. A. Lopez, R. Guillard, R. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2794.
- [5] M. R. Smith III, T.-Y. Cheng, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8638.
- [6] K. R. Grundy, C. A. Reed, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1501; R. D. Wilson, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 336.
- [7] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Kristallstrukturdaten für **4b**: C₃₉H₃₄BrF₃N₂O₅OsP₃S, triklin, *P*₁, *a* = 11.434(3), *b* = 13.718(4), *c* = 13.859(3) Å, α = 98.17(2), β = 100.31(2), γ = 104.13(2)°, *V* = 2034.2(9) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.685 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 43.04 cm⁻¹, *T* = 296 K. 12 316 Reflexe wurden gesammelt (Siemens P₃, 2 θ_{max} = 60°), davon waren 11 865 Reflexe unabhängig und 8878 wurden als

beobachtet (5 σ_F) gewertet. Die Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert und die Phenyl-Wasserstoffatome auf idealisierte Positionen gesetzt. Die Wasserstoffatome im Hydrazinliganden wurden nicht berücksichtigt. Die Phenylringe in den Phosphanliganden wurden als starre, planare Sechsringe gerechnet. Bei allen Strukturberechnungen wurden SHELXTL-Programmsysteme eingesetzt. Die endgültige Verfeinerung ergab *R*(*F*) = 0.0371, *R*(*wF*) = 0.0430.

- [9] Kristallstrukturdaten für **5b**: C₃₉H₃₂BrF₃N₂O₅OsP₃S, monoklin, *P*2₁/c, *a* = 11.219(2), *b* = 14.165(3), *c* = 25.410(6) Å, β = 93.370(2)°, *V* = 4031.2(15) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.697 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 43.44 cm⁻¹, *T* = 296 K. 5774 Reflexe wurden gesammelt (Siemens P₄, 2 θ_{max} = 45°), davon waren 5272 Reflexe unabhängig und 3701 wurden als beobachtet (4 σ_F) gewertet. Die Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierte Positionen gesetzt mit Ausnahme derjenigen des Diazenliganden, deren Positionen lokalisiert und verfeinert wurden. Bei allen Strukturberechnungen wurden SHELXTL-Programmsysteme eingesetzt. Die endgültige Verfeinerung ergab *R*(*F*) = 0.0537, *R*(*wF*) = 0.0624.
- [10] M. R. Smith III, T.-Y. Cheng, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1535, zit. Lit.
- [11] K. R. Laing, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1889; B. R. James, L. D. Markham, B. C. Hui, G. L. Rempel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2247.
- [12] C. H. Hurd, *Inorg. Synth.* **1939**, *1*, 87.

Titankomplexe mit tripodalen Amidoliganden: Bausteine stabiler heterodinuclearer Komplexe mit stark polaren Metall-Metall-Bindungen**

Stefan Friedrich, Harald Memmler, Lutz H. Gade*, Wan-Sheung Li und Mary McPartlin

Die chemische Reaktivität in Komplexen der frühen Übergangsmetalle auf eine „aktivierte“ Koordinationsstelle zu begrenzen und dabei zugleich die verbleibende Koordinations-sphäre effektiv abzuschirmen, ist eines der Hauptziele neuerer Arbeiten zur Entwicklung mehrzähniger Amidoliganden^[1]. Ein Beispiel bietet die Reaktivität von Komplexverbindungen mit silylierten Tren-Liganden (Tren = Tris(2-aminoethyl)amin) des Typs [N{CH₂CH₂NSiRMe₂}₃MX_n]⁺ (R = Me, *t*Bu; M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ta; X = Cl, PR; n = 0, 1, 2), von der Schrock et al. berichteten^[2]. Die zu erwartende Stabilisierung eines frühen Übergangsmetalls durch einen polyfunktionellen Liganden erschien uns als Schlüssel zu einer allgemeinen Synthesestrategie für stabile, zweikernige Koordinationsverbindungen mit unverbrückten, stark polaren Metall-Metall-Bindungen. Trotz der regen Aktivitäten auf dem Gebiet der „Early-Late-Heterobimetallics“ gibt es erst wenige stabile Verbindungen dieses Typs^[3]. Darüber hinaus erschwerte der Einsatz unterschiedlicher Ligandtypen einen systematischen Vergleich ihrer Reaktivität und Strukturchemie^[4]. Wir haben nun neuartige tripodale Amide des Typs A synthetisiert^[5], z.B. **1**^[6a], in denen eine größere Koordinationslücke am „Reaktionszentrum“ verbleibt als in den oben erwähnten Tren-Derivaten (Abb. 1)^[6]. Dadurch sollte die

[*] Dr. L. H. Gade, S. Friedrich, H. Memmler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888 4605
Prof. M. McPartlin, W.-S. Li
School of Chemistry, University of North London
Holloway Road, GB-London N7 8DB (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (L. H. G.), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (L. H. G., S. F.) und dem SERC (M. McP.) gefördert. Der Wacker AG und Degussa AG danken wir für Chemikalienspenden, Professor H. Werner für die wohlwollende Förderung.