

Abb. 2. Differenzspektren elektronisch angeregter Zustände, aufgenommen 50 ps nach der Laseranregung von **1a** (a) und 20 ns nach der Laseranregung von **3a** (b) in sauerstofffreier Acetonitril-Lösung. Die Laseranregung erfolgt bei 532 nm durch einen 30-ps-Puls.

595 bzw. 630 nm beobachtet. Bei den Phenyl-verbrückten Verbindungen **5a** und **5b** treten solche Banden dagegen nicht auf.

Die höheren Triplettlebensdauern der Ethinyl-substituierten Komplexe können auf die selektive Besetzung des substituierten Liganden zurückgeführt werden. Aufgrund seiner niedrigeren Energie tritt eine geringere Vermischung des Charge-Transfer-Zustands mit dem (energiereichen) Zustand mit Metallorbital-Charakter auf. Die Delokalisierung des Elektrons über ein ausgedehntes  $\pi^*$ -Orbital verringert die Abstoßung zwischen den Elektronen und verringert den Kernabstand. Dies führt zu einer schwächeren Überlappung zwischen den Schwingungsniveaus des Triplett- und Grundzustands<sup>[13–14]</sup>. Eine zweite Ethinylgruppe führt zu einer weiteren Erhöhung der Triplettlebensdauer. Dadurch sollte die Konstruktion linearer supramolekularer Systeme möglich sein, die eine Lipid-Doppelschicht durchspannen und deren angeregter Zustand trotzdem noch eine relativ lange Lebensdauer hat.

### Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der  $\text{PF}_6^-$ -Salze von **3a**, **3b**, **4a**, **4b**, **5a** und **5b**. Eine Lösung von 2 Äquiv.  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{dmsO})\text{Cl}_2]$  und 2,2 Äquiv.  $\text{AgBF}_4$  in 50 mL entgastem  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde 10 h unter Ar bei 80°C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die tiefrote Lösung über Baumwolle filtriert und mit einer Kanüle in eine Suspension des entsprechenden ditopischen Liganden **7** (100-mg-Maßstab, 1 Äquiv.) in  $\text{CH}_3\text{OH}$  (10 mL) überführt. Die Komplexbildung, die am Auftreten einer orangefarbenen Farbe zu erkennen war, wurde durch Erhitzen auf 100°C erreicht. Nach einigen Stunden wurde die Lösung über Celite filtriert und  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (10 Äquiv.) in 2 mL Wasser zugegeben. Langsames Verdampfen von  $\text{CH}_3\text{OH}$  führte zum Ausfällen eines tiefroten Feststoffs. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser und Diethylether gewaschen und chromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid, 3–10%  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Anschließend wurden die erhaltenen Komplexe aus  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Toluol}$  umkristallisiert: **3a**-( $\text{PF}_6$ )<sub>4</sub>: 25% Ausb., FAB-MS (*meta*-Nitrobenzylalkohol (*m*-NBA)):  $m/z$  1593 [ $M^+ - \text{PF}_6$ ]. Analyse für  $\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{F}_{24}\text{N}_{12}\text{P}_4\text{Ru}_2$  ( $M_r = 1737.10$ ): ber. C 42,87, H 2,44, N 9,68; gef. C 42,53, H 2,15, N 9,39; **3b**-( $\text{PF}_6$ )<sub>4</sub>: 28% Ausb., FAB-MS (*m*-NBA):  $m/z$  1617 [ $M^+ - \text{PF}_6$ ]. Analyse für  $\text{C}_{64}\text{H}_{42}\text{F}_{24}\text{N}_{12}\text{P}_4\text{Ru}_2$  ( $M_r = 1761.12$ ): ber. C 43,65, H 2,40, N 9,54; gef. C 43,53, H 2,11, N 9,32; **4a**-( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub>: 68% Ausb., FAB-MS (*m*-NBA):  $m/z$  968 [ $M^+ - \text{PF}_6$ ]. Analyse für  $\text{C}_{47}\text{H}_{31}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}$  ( $M_r = 1112.83$ ): ber. C 50,73, H 2,81, N 11,33; gef. C 50,49, H 2,62, N 11,06; **4b**-( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub>: 60% Ausb., FAB-MS (*m*-NBA):  $m/z$  992 [ $M^+ - \text{PF}_6$ ]. Analyse für  $\text{C}_{49}\text{H}_{31}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}$  ( $M_r = 1136.85$ ): ber. C 51,77, H 2,75, N 11,09; gef. C 51,28, H 2,35, N 10,76; **5a**-( $\text{PF}_6$ )<sub>4</sub>: 18% Ausb., FAB-MS (*m*-NBA):  $m/z$  1745 [ $M^+ - \text{PF}_6$ ]. Analyse für  $\text{C}_{74}\text{H}_{50}\text{F}_{24}\text{N}_{12}\text{P}_4\text{Ru}_2$  ( $M_r = 1889.30$ ): ber. C 47,05, H 2,67, N 8,90; gef. C 46,73, H 2,41, N 8,59; **5b**-( $\text{PF}_6$ )<sub>4</sub>: 22% Ausb., FAB-MS (*m*-NBA):  $m/z$  1769 [ $M^+ - \text{PF}_6$ ]. Analyse für  $\text{C}_{76}\text{H}_{50}\text{F}_{24}\text{N}_{12}\text{P}_4\text{Ru}_2$  ( $M_r = 1913.32$ ): ber. C 47,71, H 2,63, N 8,78; gef. C 47,56, H 2,45, N 8,53.

Alle FAB-MS-Spektren wiesen die erwarteten Isotopenmuster auf.

Eingegangen am 21. Februar,  
veränderte Fassung am 20. April 1994 [Z 6702]

- [1] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991.
- [2] F. Vögtle, M. Frank, M. Nieger, P. Belser, A. von Zelewsky, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1643.
- [3] T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 163.
- [4] S. Boyde, G. F. Strouse, W. E. Jones, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7395.
- [5] A. J. Downard, G. E. Honey, L. F. Phillips, P. J. Steel, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2259.
- [6] J. R. Shaw, R. T. Webb, R. H. Schmehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1117.
- [7] V. Grossshenny, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, C19; V. Grossshenny, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 8075.
- [8] R. P. Thummel, Y. Jahng, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2527.
- [9] J. R. Winkler, T. L. Netzel, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2381.
- [10] In Acetonitril,  $\lambda_{\text{max}} = 490$  nm ( $\epsilon = 19200 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) und 459 nm ( $\epsilon = 12000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) für **4a** und  $\lambda_{\text{max}} = 495$  nm ( $\epsilon = 23000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) und 461 nm ( $\epsilon = 14200 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) für **4b**.
- [11] In Acetonitril,  $\lambda_{\text{max}} = 488$  nm ( $\epsilon = 48500 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) für **5a** und  $\lambda_{\text{max}} = 490$  nm ( $\epsilon = 62000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) für **5b**.
- [12] J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 434.
- [13] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 952.
- [14] S. K. Doorn, R. L. Blackburn, C. S. Johnson, J. T. Hupp, *Electrochim. Acta* **1991**, 36, 1775.

## Cr<sup>III</sup>- und Fe<sup>III</sup>-Komplexe mit $\eta^3$ -koordinierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden\*\*

Randolf D. Köhn\* und Gabriele Kociok-Köhn

Komplexe mit Triazacyclononanen und größeren makrocyclischen Aminen als Liganden sind in großer Zahl bekannt<sup>[1]</sup> und werden als Modellsysteme in der Bioanorganik, aber auch als Katalysatoren zur Olefinpolymerisation genutzt<sup>[2]</sup>. Komplexe mit den kleineren Triazacyclohexan-Liganden **1** (siehe Schema 1) wurden dagegen bisher kaum untersucht. Dabei sind viele *N*-alkylierte Triazacyclohexane kommerziell erhältliche, billige Verbindungen, während die größeren Makrocyclen teuer sind oder nur nach aufwendiger Synthese erhalten werden können.

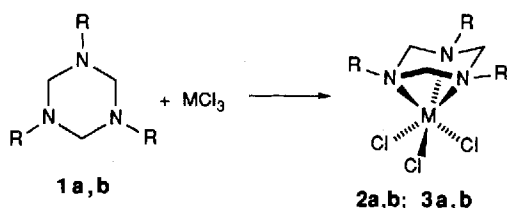
Einige schlecht charakterisierte Tricarbonyl-Cr- und -Mo-Komplexe mit **1**<sup>[3]</sup> wurden beschrieben. Nur wenige andere Komplexe dieses Typs wurden durch Röntgenstrukturanalyse untersucht<sup>[4]</sup>. In diesen ist das Metall meist über nur ein Stickstoffatom von **1** komplexiert.  $\eta^3$ -Koordinierung wurde bisher nur in einem Komplex von **1b** mit  $\text{InMe}_3$  gefunden<sup>[4d]</sup>; dessen Struktur konnte jedoch nicht zufriedenstellend verfeinert werden, da die *i*Pr-Gruppen stark fehlgeordnet waren.

Gibt man nun **1** zu Lösungen von  $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$  in THF oder  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ , so fallen die 1:1-Komplexe **2** bzw. **3** aus (Schema 1; physikalische Daten dieser und der weiteren neuen Komplexe siehe Tabelle 1). Diese Komplexe sind mehrere Tage an Luft beständig; der besonders inerte Komplex **2b** kann selbst durch Königswasser nicht zersetzt werden. Sie sind in stark

[\*] Dr. R. D. Köhn, Dr. G. Kociok-Köhn  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314-22168

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und einem Graduiertenkolleg des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft gefördert. R. D. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationstipendium und Prof. Dr. H. Schumann für die Unterstützung der Arbeit.

polaren organischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO) löslich, die Eisenkomplexe **3a**, **b** auch in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ .



Schema 1. Reaktionen von **1a** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) und **1b** ( $\text{R} = i\text{Pr}$ ) mit  $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$  in THF zu **2a** bzw. **2b** ( $\text{M} = \text{Cr}$ ) und mit  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  zu **3a** bzw. **3b** ( $\text{M} = \text{Fe}$ ).

Für eine röntgenographische Untersuchung geeignete Kristalle von **3a**<sup>[5]</sup> wurden durch langsames Verdunsten einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung erhalten. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **3a**. Der Triazacyclohexan-Ligand ist über alle drei Stickstoffatome am Eisenzentrum koordiniert. Trotz nur einer kristallo-

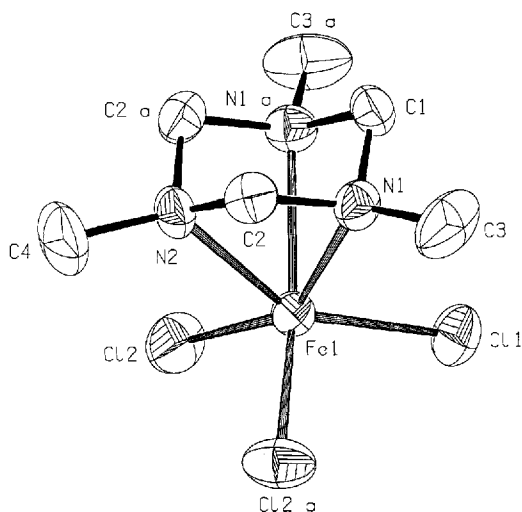


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome weggelassen). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Fe-Cl1 224.96(14), Fe-N1 225.3(2), N1-C1 146.0(3), N1-C3 147.0(4), Cl1-Fe-Cl2 103.37(4), Cl1-Fe-N1 94.36(7), Cl1-Fe-N2 150.79(9), N1-Fe-N2 60.98(9), Fe-N1-C3 129.8(2), C1-N1-C2 109.8(2), C1-N1-C3 114.4(3), N1-C2-N2 102.8(2).

graphischen Spiegelebene hat das Molekül annähernd  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie. Die Fe-N-Bindungslängen sind mit 225 pm so lang wie die Fe-Cl-Abstände. Diese langen Fe-N-Abstände ähneln den wahrscheinlich aus sterischen Gründen langen Abständen in Trimethyltriazacyclononan- $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexen<sup>[7]</sup>. Da die Bindungslängen und -winkel im Liganden von **3a** nicht außergewöhnlich verzerrt sind, müssen das freie Elektronenpaar des Stickstoffs und die Fe-N-Achse einen Winkel von etwa  $24^\circ$  einschließen (siehe Schema 3). Die daraus resultierende schlechte Orbitalüberlappung kann diese großen Fe-N-Bindungslängen erklären.

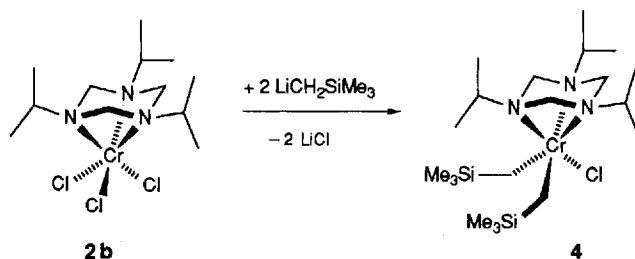
**2b** reagiert mit  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  in Toluol langsam zum braunen, dialkylierten Komplex **4** (Schema 2), der als in Toluol löslicher, aber in Petrolether unlöslicher Feststoff in 42% Ausbeute isoliert werden konnte. Ein in Petrolether löslicher Anteil enthält noch ein tiefviolett, chromhaltiges Öl, und der in Toluol unlösliche Rückstand enthält eine braune Chromverbindung, die jedoch beide nicht rein isoliert werden konnten. Umsetzung von

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **2–4** [a].

<b>2a</b> : MS (450 °C): $m/z$ 286 [ $M^+$ ] [b]; IR (KBr) ( $< 600 \text{ cm}^{-1}$ ): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 509\text{s}, 419\text{m}, 390\text{s}, 373\text{s}, 313\text{m}, 293\text{m}$ .
<b>2b</b> : MS (390 °C): $m/z$ 370 [ $M^+$ ] [b]; IR (KBr) ( $< 600 \text{ cm}^{-1}$ ): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 555\text{s}, 372\text{m}, 377\text{s}, 370\text{s}, 340\text{s}, 331\text{s}$ .
<b>3a</b> : MS (240 °C): $m/z$ 254 [ $M^+ - \text{HCl}$ ] [b]; $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ( $\Delta\nu_{1/2}$ ): $\delta = 3.80$ (3H, 12 Hz), 2.67 (3H, 6 Hz), 1.58 (9H, 11 Hz); IR (KBr) ( $< 600 \text{ cm}^{-1}$ ): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 507\text{m}, 330\text{s}, 300\text{m}$ .
<b>3b</b> : $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ( $\Delta\nu_{1/2}$ ): $\delta = 3.89$ (6H, 100 Hz), 2.69 (3H, 50 Hz), 1.58 (9H, 12 Hz); IR (KBr) ( $< 600 \text{ cm}^{-1}$ ): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 539\text{m}, 356\text{m}, 320\text{s}$ .
<b>4</b> : MS (140 °C): $m/z$ (%): 459 (0.6) [ $M^+ - \text{Me}$ ], 387 (14.2) [ $M^+ - \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ], 386 (1.3) [ $M^+ - \text{SiMe}_3$ ], 372 (3.5) [ $M^+ - \text{Me} - \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ], 300 (48) [ $M^+ - 2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ ], 212 (10.2) [ $1b^+ - \text{H}$ ], 72 (100) [ $i\text{PrNH}=\text{CH}_2^+$ ]; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ( $\Delta\nu_{1/2}$ ): $\delta = 5.8$ (9H, 1000 Hz), $-1.3$ (18H, 700 Hz); IR (KBr) ( $< 600 \text{ cm}^{-1}$ ): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 543\text{m}, 525\text{m}, 498\text{m}, 471\text{m}, 467\text{w}, 464\text{w}, 444\text{w}, 441\text{w}, 437\text{w}, 370\text{w}, 312\text{m}$ .

[a] MS: EI, 70 eV, korrekte Isotopenverteilung. [b] daneben Signale für die Molekülfragmente [ $M^+ - \text{Cl}$ ], [ $M^+ - (\text{R}-\text{N}=\text{CH}_2)$ ], [ $M^+ - \text{Cl}-(\text{R}-\text{N}=\text{CH}_2)$ ], [ $M^+ - 2(\text{R}-\text{N}=\text{CH}_2)$ ], [ $M^+ - \text{Cl} - 2(\text{R}-\text{N}=\text{CH}_2)$ ] ( $\text{R} = \text{Me(a)}$  oder  $i\text{Pr(b)}$ ).

**4** mit  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  oder  $\text{MeLi}$  im Überschuß ergab kein dreifach alkyliertes Produkt.



Schema 2.

Komplex **4** läßt sich aus Toluol umkristallisieren; seine Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> zeigt einen  $\eta^3$ -gebundenen Triazacyclohexan-Liganden. Die *trans* zu den Alkylgruppen angeordneten Cr-N-Bindungen sind deutlich länger (229.2 und 229.8 pm) als

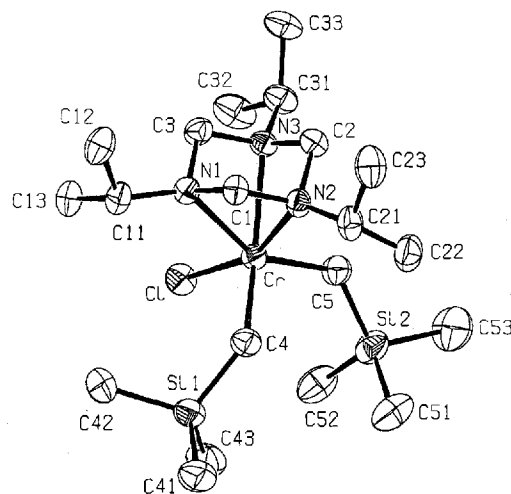
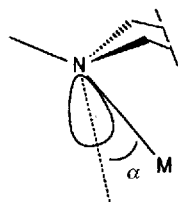


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome weggelassen). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Cr-Cl 231.6(1), Cr-C4 208.6(5), Cr-N1 229.2(4), Cr-N2 218.1(4), N1-C1 147.7(6), N1-C11 149.3(6), Cl-Cr-C4 101.1(2), Cl-Cr-C5 94.4(2), C4-Cr-C5 105.7(2), Cl-Cr-N1 97.2(1), Cl-Cr-N2 157.8(1), C4-Cr-N3 151.5(1), N1-Cr-N2 62.7(1), Cr-N1-C11 133.0(3), Cr-N1-C1 90.0(3), Cr-N2-C21 130.6(3).

die Bindung *trans* zum Chloroliganden (218.1 pm) und entsprechen im Durchschnitt (225.7 pm) gerade dem Fe-N-Abstand in **3a**. Die Cr-C-Abstände (208.6 und 208.0 pm) und der Cr-Cl-Abstand (231.6 pm) liegen im üblichen Bereich.

Trotz der sterisch anspruchsvollen Liganden in **4** sind die Metall-Ligand Bindungen in **3a** und **4** ähnlich lang. Stark verlängerte Metall-N-Bindungen wurden auch in dem einzigen bisher bekannten Komplex mit  $\eta^3$ -Triazacyclohexan-Liganden gefunden; dieser hat als Zentralmetall Indium<sup>[4d]</sup>. Aus den C-N-C-Winkeln läßt sich abschätzen (Schema 3), daß das freie Elektronenpaar ähnlich wie in **3a** mit der Verbindungslinie durch das Stickstoff- und das Metallatom einen Winkel von 23°–26° einschließt.



**3a**:  $\alpha = 23.6^\circ$   
**4**:  $\alpha = 22.9^\circ$  (*trans*-Cl)  
 $\alpha = 26.2^\circ$  (*trans*-C)

Schema 3. Winkel zwischen der N-M-Bindung und der aus den N-C-Bindungen erhaltenen Lage des freien Elektronenpaares am Stickstoff.

Trotz der Ringspannung in Komplexen mit  $\eta^3$  gebundenem Triazacyclohexan-Liganden sind die entsprechenden Cr<sup>III</sup>- und Fe<sup>III</sup>-Komplexe leicht herzustellen und sind an Luft und bis weit über 100 °C stabil. Durch Derivatisierung mit LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> sind auch metallorganische Komplexe zugänglich. Kristallstrukturanalysen zeigen, daß die Abstände Metall-cyclischer Aminligand trotz der Ringspannung denen in Komplexen mit N,N',N''-Trimethyltriazacyclononan-Liganden ähneln.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden mit Standard-Schlenk-Methoden, falls nicht anders angegeben, unter wasserfreiem Argon und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Alle Komplexe ergaben zufriedenstellende Elementaranalysen (C,H,N,Cr,Fe).

**2a**: Bei Raumtemperatur wird **1a** (0.10 mL, 0.71 mmol) (über 3 Å Molsieb getrocknet) zu [CrCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (117 mg, 0.47 mmol) in 20 mL THF gegeben. Nach 30 min Rühren wird der violette Niederschlag an der Luft abfiltriert und mit Et<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum werden 122 mg violettes **2a** (90%) erhalten. Schmp. 270 °C (Zers.).

**2b** wird analog zu **2a** aus **1b** und [CrCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] in THF in 90% Ausbeute als violettes Pulver erhalten. Schmp. 300 °C (Zers.). **3a** (Schmp. 170 °C (Zers.)) und **3b** (Schmp. 130 °C (Zers.)) werden analog zu **2a** bzw. **2b** aus FeCl<sub>3</sub> in Et<sub>2</sub>O in 90% Ausbeute als orangegelbe Pulver erhalten.

**4**: Bei Raumtemperatur werden 543 mg **2b** (1.46 mmol) und 290 mg LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (3.08 mmol) in 20 mL Toluol 4 d gerührt. Die violette Suspension wird im Vakuum zur Trockene eingedunstet und der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Der verbleibende braune Feststoff wird mit Toluol extrahiert. Einengen und Trocknen der Lösung im Vakuum ergeben 295 mg (42%) braunes **4**. Die Verbindung kann bei –20 °C aus Toluol umkristallisiert werden. Schmp. 150 °C (Zers.).

Eingegangen am 16. März,  
 veränderte Fassung am 26. April 1994 [Z 6763]

- [1] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 329–436.
- [2] L. Wang, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3169–3170.
- [3] A. Lüttringhaus, W. Kullick, *Tetrahedron Lett.* **1959**, 13–15; H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 100–102.
- [4] Literaturübersicht: a) M. B. Hursthouse, M. Motevalli, P. O'Brien, J. R. Walsh, *Organometallics* **1991**, 10, 3196–3200; b) R. Fuchs, P. Klüfers, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 424, 353–370; c) J. L. Atwood, F. R. Bennett, C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, K. D. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 541–543; d) D. C. Bradley, D. M. Frigo, I. S. Harding, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *ibid.* **1992**, 577–578.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **3a**: C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>Fe, orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), *a* = 13.516(2), *b* = 11.815(3), *c* = 7.962(3) Å, *V* =

1271.4(6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.522 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 1.748 \text{ mm}^{-1}$ , *F*(000) = 596,  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ , *T* = 20 °C, Kristallabmessungen: 0.55 × 0.35 × 0.35 mm, CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer,  $\omega$ -2 $\theta$  Scan,  $6^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  ( $0 \leq h \leq 16$ ,  $0 \leq k \leq 14$ ,  $0 \leq l \leq 9$ ); 1327 gemessene Reflexe, davon 1071 unabhängige und 1066 mit *I* > 4 $\sigma$ (*I*), die für die Verfeinerung verwendet wurden; Absorptionskorrektur DIFABS (min. 0.785, max. 1.296). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELX-86) gelöst und gegen *F*<sup>2</sup> (SHELX-93) anisotrop verfeinert. H-Atome wurden isotrop verfeinert. Restelektronendichte min/max –0.58/0.43 eÅ<sup>–3</sup>. Bei der Verfeinerung der 100 Parameter mit dem Kleinst-Fehler-quadrat-Verfahren konvergierte die Struktur bei *R* = 0.031, *wR*(*F*<sup>2</sup>) = 0.085, GOF = 1.067 [6].

- [6] Röntgenstrukturanalyse von **4** · 1.5 Toluol: (C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>ClSi<sub>2</sub>Cr)(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)<sub>1.5</sub>, monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n* (Nr. 14), *a* = 12.830(3), *b* = 14.675(5), *c* = 19.287(11) Å,  $\beta = 95.81(3)^\circ$ , *V* = 3613(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.1278(9) \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.47 \text{ mm}^{-1}$ , *F*(000) = 1320,  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ , *T* = –84 °C, Kristallabmessungen: 0.18 × 0.35 × 0.55 mm, CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer,  $\omega$ -2 $\theta$  Scan,  $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  ( $0 \leq h \leq 15$ ,  $0 \leq k \leq 17$ ,  $-22 \leq l \leq 22$ ); 6894 gemessene Reflexe, davon 4638 unabhängige mit *I* > 4 $\sigma$ (*I*). 4600 Reflexe wurden für die Verfeinerung verwendet; Absorptionskorrektur mit DIFABS (min. 0.902, max. 1.141). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELX-86) gelöst und durch eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese (SHELX-76) anisotrop verfeinert. H-Atome wurden auf ideale Positionen mit *d*(CH) = 108 pm und *U*<sub>iso</sub> = 0.08 Å<sup>2</sup> gesetzt. Restelektronendichte min/max –0.57/0.81 eÅ<sup>–3</sup>. Bei der Verfeinerung der 315 Parameter mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren konvergierte die Struktur bei *R* = 0.066, *R*(int) = 0.016. In der Elementarzelle sind pro asymmetrische Einheit 1.5 Moleküle Toluol vorhanden, wobei das vollständige Toluolmolekül auf geometrisch ideale Positionen fixiert und anisotrop verfeinert wurde. Das halbe Toluolmolekül liegt auf einem Inversionszentrum und ist fehlgeordnet. Die Atome dieses Moleküls wurden isotrop verfeinert, und H-Atome wurden nicht eingeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58341 angefordert werden.

- [7] K. Wieghardt, S. Drücke, P. Chaudhuri, U. Flörke, H.-J. Haupt, B. Nuber, J. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1093–1101.

## Der Antimon(III)/Kupfer(I)-Komplex [Sb<sub>2</sub>(NCy)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub> mit einem quadratisch-planaren Cu<sub>4</sub>-Cluster\*\*

Donald Barr, Andrew J. Edwards, Samantha Pullen, Michael A. Paver, Paul R. Raithby, Moira-Ann Rennie, Christopher A. Russell und Dominic S. Wright\*

Wir haben kürzlich gezeigt<sup>[1–3]</sup>, daß die schrittweise Metallierung von primären Aminen RNH<sub>2</sub> mit [(Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>Sb] als Reagens eine wirksame und vielseitige Methode zur Synthese von Sb/Li-Komplexen ist, die Polyamidoantimon-Anionen als Liganden enthalten. Die „gemischte“ Metallierungsreaktion zwischen [(Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>Sb] und der anionischen Antimonverbindung [(CyNH)<sub>4</sub>Sb]<sup>–</sup> liefert den Komplex [(CyN)<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Li] mit dem mehrkernigen Amidoantimon-Anion [(CyN)<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>–</sup>, die Reaktion zwischen [(Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>Sb] und dem Neutralkomplex [PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHLi]<sub>n</sub> die Käfigverbindung [(PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NLi)<sub>3</sub>Sb(thf)]<sub>2</sub>, in der zum ersten Mal ein

[\*] Dr. D. S. Wright, Dr. A. J. Edwards, S. Pullen, M. A. Paver, Dr. P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell  
 University Chemical Laboratory  
 Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
 Telefax: Int. + 223/336-362

Dr. D. Barr  
 Associated Octel Co., Ltd., Ellesmere Port (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (A.J.E., M.A.P., P.R.R., C.A.R., D.S.W.), der Associated Octel Co. (M.A.P., D.S.W.), der Royal Society (P.R.R., D.S.W.), der Nuffield Foundation (D.S.W.) und dem Cambridge Crystallographic Data Centre (M.-A.R.) gefördert. Cy = Cyclohexyl.