

partiell in die Isomere aufgetrennt, und (*Z*)-**5** (Reinheit etwa 85%) wurde im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt. (*E*)-**5**: Schmp. 107–108 °C; ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 (s, 2H, J(H,H) = 16.5 Hz, J(¹³C,H) = 153.1 Hz aus den ¹³C-Satelliten), 7.53 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.73–7.80 (m, 4H), 8.01 (t, J = 1.7 Hz), 10.04 (s, 2H); (*Z*)-**5**: schwach gelbes Öl; ¹H-NMR: δ = 6.75 (s, 2H, J(H,H) = 12.2 Hz, J(¹³C,H) = 156.7 Hz aus den ¹³C-Satelliten), 7.34–7.47 (m, 2H), 7.71–7.75 (m, 2H), 9.90 (s, 2H).

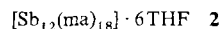
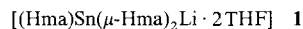
- [6] T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041; J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513.
 [7] Die Synthese von **8** wurde ohne Angabe spektroskopischer Daten beschrieben [8]. Von uns gemessene Werte: ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 7.34 (m, 6H), 7.38 (dt, J = 7.2, 1.7 Hz), 7.46–7.52 (m, 6H), 7.72 (dt, J = 1.7, 1.0 Hz); ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃): δ = 88.59, 90.03, 123.11, 123.72, 128.41, 128.47, 131.31, 131.70 (2C), 134.67; UV (Cyclohexan): λ_{max} (ε) = 268 (46 800), 283 (66 100), 301 nm (56 200).
 [8] H. Zimmer, K. R. Hickey, R. J. Schumacher, *Chimia* **1974**, 28, 656; C.-J. F. Du, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4311.
 [9] H. Meier, H. Petersen, H. Kolshorn, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2398.
 [10] Übersichtsartikel: H. Meier in *Advances in Strain in Organic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: B. Halton), JAI Press, London, **1991**, S. 215–273.
 [11] Abgeschätzt mit Naphthalin (Φ = 0.23) als Standard; siehe D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1107.
 [12] Kristallstrukturanalyse von **1**: C₃₂H₁₆, aus Toluol; M_r = 400.5, monoklin, Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14), a = 5.699(4), b = 19.635(4), c = 19.260(2) Å, β = 92.12(2)°, V = 2153(1) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.235 g cm⁻³, μ = 0.70 cm⁻¹, 1423 beobachtete unabhängige Reflexe mit [F > 3σ(F), 3° ≤ 2θ ≤ 60°], verfeinert zu R(R_w) = 0.041 (0.042), Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit monochromatisierter MoK_α-Strahlung (Graphit) bei 295 K. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst (SHELX-86) und mit dem kristallographischen Programmpaket TEXSAN der Molecular Structure Corporation verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-66“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
 [13] N. L. Allinger, A. Y. Meyer, *Tetrahedron* **1975**, 1807.
 [14] M. Bauer, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2533.

[Sb₁₂{(2-MeO)C₆H₄N}]₁₈] · 6 THF: ein 24gliedriger Imido-Sb^{III}-Metallacyclus**

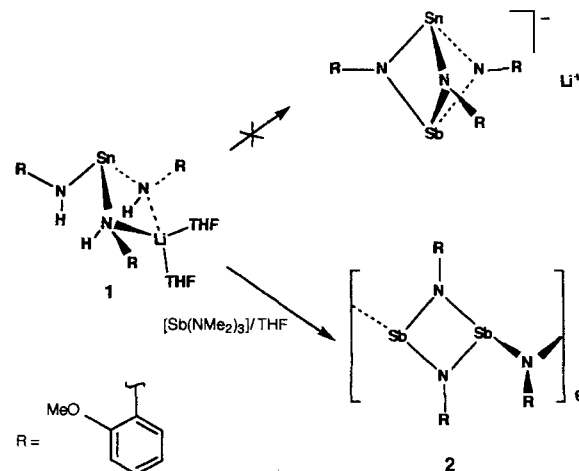
Michael A. Beswick, Maxwell K. Davies,
Michael A. Paver, Paul R. Raithby, Alexander Steiner
und Dominic S. Wright*

Dimethylamido-Komplexe von Metallen des p-Blocks der Formel [E(NMe₂)_x] (E = Sb und Bi, x = 3^[1]; Sn, x = 2^[2]) sind hochwirksame Deprotonierungsmittel. So führen die Reaktionen von [Sb(NMe₂)₃] mit primären Aminen RNH₂ im Molverhältnis 1:1 bei tiefen Temperaturen zu dimeren Sb^{III}-Komplexen [(Me₂N)Sb(μ-NR)]₂, in denen die Aminliganden doppelt deprotoniert sind^[1b]. Die weitere Reaktion der terminalen Me₂N-Gruppen von [(Me₂N)E(μ-NR)]₂ mit H[RNHLi] (E = Sb, Bi; R = C₆H₁₁ (Cy), *t*Bu) im Molverhältnis 1:2 führt zu Komplexen mit Käfigstruktur, die [E₂(NR)₂]²⁻-Ionen enthalten^[1d,e]. Solche Polyimido-Anionen von Elementen der Gruppe 15^[1c,d], die durch ähnliche „gemischt-metallierende“ Reaktionen syn-

thetisiert werden können, zeigen ein bemerkenswertes koordinationschemisches Verhalten, wobei sie sowohl Transmetallierungen^[3a] als auch Cokomplexierungsreaktionen mit Metallsalzen^[3b] eingehen. Wir beziehen in unsere Untersuchungen nun auch die Synthese und das koordinationschemische Verhalten weiterer anionischer und neutraler metallhaltiger Liganden mit ein, wobei die Metalle dem p-Block entstammen^[4]. Wir stellen hier die gemischte Metallierung von [Sb(NMe₂)₃] mit dem Tris(amido)stannat-Komplex **1** vor, die zur Bildung des metallacyclischen Imido-Sb^{III}-Komplexes **2** führt (ma = 2-Methoxyanilin-Dianion, (2-MeO)C₆H₄N²⁻).



Die Reaktion von **1** mit [Sb(NMe₂)₃] im Molverhältnis 1:1 wurde mit dem Ziel ausgeführt, einen Heterometallkomplex mit dem trigonal-bipyramidalen Anion [Sn(μ-ma)₃Sb]⁻ herzustellen. Das Produkt der Reaktion ist jedoch nicht die ursprünglich gesuchte einfache Verbindung, sondern der metallacyclische Imido-Sb^{III}-Komplex **2** (Schema 1). Zwar ist der Mechanismus dieser Reaktion unklar, doch scheint die Gegenwart des Sn^{II}-Reagens essentiell zu sein. Versuche, **2** direkt aus H₂ma und [Sb(NMe₂)₃] im Molverhältnis 3:2 herzustellen, waren nicht erfolgreich (siehe Experimentelles).



Schema 1.

Eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse von **2** zeigt, daß die Reaktion von **1** mit [Sb(NMe₂)₃] nicht über eine einfache Deprotonierung verläuft^[5]. Entstanden ist ein metallacyclischer Komplex der Formel [Sb₁₂(ma)₁₈] · 6 THF (Abb. 1 oben). Im Gitter befinden sich außerdem sechs THF-Moleküle. Moleküle von **2** sind aus sechs Sb₂N₂-Ringen aufgebaut, die durch verbrückende Imidogruppen zu einem planaren, 24gliedrigen Ring verbunden werden. Die Orientierung der Sb₂N₂-Einheiten, senkrecht zum zentralen Makrocyclus von **2**, führt zu einer toroiden Gesamtstruktur (Abb. 1 unten). Eine Reihe von metallacyclischen Komplexen mit über O-Liganden verbrückten Übergangsmetallen haben Strukturen, die der von **2** ähneln^[6]. Metallacyclische Komplexe mit Hauptgruppenelementen sind zwar bekannt^[7], und es wurden auch andere 24gliedrige Ringe basierend auf Phosphor-Stickstoff-Gerüsten charakterisiert^[8], doch ist **2** der größte röntgenographisch charakterisierte Imidokomplex mit einem Metall der Gruppe 15 und der erste metallacyclische Imidokomplex mit einem p-Block-Metall.

[*] Dr. D. S. Wright, Dr. M. A. Beswick, M. K. Davies, M. A. Paver, Dr. P. R. Raithby, Dr. A. Steiner
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. +1223/336362
E-mail: dsw1000@cus.cam.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (M. A. B., M. K. D.), der Royal Society (P. R. R., D. S. W.), dem Jesus College, Cambridge (Stipendium für M. A. P.), und der europäischen Union (Stipendium für A. S.) gefördert.

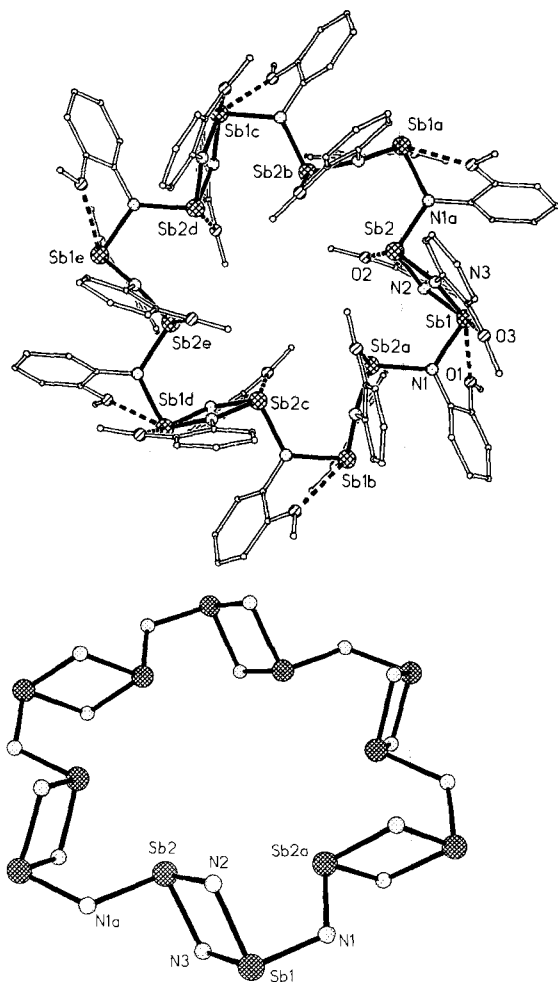


Abb. 1. Oben: Struktur von **2** im Kristall. Wasserstoffatome und gittergebundene THF-Moleküle wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb1-N1 2.04(1), Sb1-N2 2.10(1), Sb1-N3 2.07(2), Sb2-N2 2.06(1), Sb2-N3 2.10(1), Sb2a-N1 2.05(1), Sb1-O1 3.08(2), Sb1-O3 2.71(1), Sb2-O2 2.76(2), Sb2...Sb2e ca. 7.8; Sb2a-N1-Sb1 120.2(6), N1-Sb1...Sb2 100.1(4), Sb1...Sb2-N1a 100.3(4). Unten: Toroidstruktur der zentralen Einheit von **2**.

Die planaren Sb_2N_2 -Einheiten, aus denen der Metallacyclus aufgebaut ist, bilden einen verzerrten Rhomboeder (N-Sb-N im Mittel 77.2° , Sb-N-Sb 102°). Die Sb-N-Bindungslängen differieren im gesamten Molekül nur wenig: Innerhalb der Sb_2N_2 -Einheiten beträgt der mittlere Sb-N-Abstand 2.070 Å , in den verbrückenden Imidoliganden 2.044 Å . Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der Sb_2N_2 -Einheiten ähneln denen in den bekannten Strukturen diskreter dimerer Sb^{III} -V-Komplexe^[1a, b, f]. Die Bildung und die Stabilität der metallacyclischen Struktur – eine ebenfalls denkbare Polymerstruktur bildet sich nicht – könnte auf die starken Sb-O-Wechselwirkungen zurückzuführen sein, die das cyclische Gerüst von **2** zusammenhalten. Eines der Sb-Zentren jeder Sb_2N_2 -Einheit steht mit einer Methoxygruppe eines verbrückenden ma-Liganden innerhalb der Sb_2N_2 -Einheit in Wechselwirkung (Sb-O 2.76 Å). Das zweite Sb-Atom hat neben einem Intra- Sb_2N_2 -Kontakt zur anderen verbrückenden Methoxygruppe (Sb-O 2.71 Å) zusätzlich einen Inter- Sb_2N_2 -Kontakt zu einer Methoxygruppe eines verbrückenden ma-Liganden (Sb-O 3.08 Å). Diese Kontakte sind deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Sb und O (3.70 Å) und beträchtlich kürzer als die schwachen intermolekularen Sb...O-Kontakte in $[(\text{Me}_2\text{N})\text{Sb}[\mu\text{-NC}_6\text{H}_4\text{-3,4,5-(OMe)}_3]_2]_2$ (3.500 Å im Durchschnitt). Ergebnis dieser Wechsel-

wirkungen ist ein cyclisches $\text{Sb}_{12}\text{N}_{18}$ -Gerüst mit alternierenden, vierfach und fünffach umgebenen Sb^{III} -Zentren mit stark verzerrter Koordinationssphäre.

Als Folge der Inter- Sb_2N_2 -Wechselwirkungen einer der verbrückenden Methoxygruppen mit den vierfach umgebenen Sb-Zentren von **2** sind die zugehörigen Phenylringe deutlich aus der Ebene jeder Sb_2N_2 -Einheit herausgedreht. Die sechs an die Phenylringe gebundenen Methoxygruppen sind in Richtung Zentrum des Metallacyclus ausgerichtet (drei oberhalb und drei unterhalb des $\text{Sb}_{12}\text{N}_{18}$ -Ringes), wodurch sie eine fast ideale Oktaederlücke bilden (Abstand der diametral gegenüberliegenden Sb-Zentren ca. 7.8 Å , Sb-N-Sb-Winkel $120.2(6)^\circ$, Sb...Sb-N-Winkel im Mittel 100.2°). Diese Anordnung legt die Möglichkeit zur selektiven Komplexierung von Metall-Ionen nahe. Darüber hinaus könnten durch die Lewis-aciden Sb^{III} -Zentren auch Anionen komplexiert werden.

Gegenwärtig untersuchen wir, ob sich weitere metallacyclische Komplexe von Metallen der Gruppe 15 auf einem ähnlichen Weg wie dem zur Synthese von **2** herstellen lassen. Wir gehen auch der Frage nach, ob sich **2** als neuartiger makrocyclischer Ligand für Neben- und Hauptgruppenmetalle eignet. Durch Variation der Funktionalitäten des Imido- (und potentiell Phosphido- sowie Arsenido-) Liganden in diesen Verbindungen könnte neue Möglichkeiten zur positionsspezifischen Metallkomplexierung eröffnet werden.

Experimentelles

1: H_2ma (0.74 g , 6 mmol) in THF (20 mL) wurde mit $n\text{BuLi}$ (4.0 mL , 1.5 mol dm^{-3} , 6 mmol) bei 0°C deprotoniert. Zu der gelben Lösung des Lithiumsalzes wurde bei Raumtemperatur $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ (2.5 mL , 0.8 mol dm^{-3} in THF, 2 mmol) zugegeben [9]. Die Reaktionsmischung wurde kurz zum Rückfluß erhitzt (was die Farbe zu einem intensiveren Gelb vertiefte). Im Vakuum wurde die Lösung auf ca. 8 mL eingengt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde durch vorsichtiges Erwärmen wieder aufgelöst. Nach 24 h bei Raumtemperatur waren gelbe, kristalline Blöcke von **1** ausgefallen. Die Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse von **1** zeigt, daß der Komplex die Zusammensetzung $[(\text{Hma})\text{Sn}(\mu\text{-Hma})_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}] \cdot 0.5\text{THF}$ hat. THF wird entfernt, wenn man nach der Isolierung des Komplexes evakuiert (ca. 15 min , 10^{-1} atm). Die folgenden analytischen und spektroskopischen Daten beziehen sich auf das trockene, amorphe Pulver: Ausbeute: 0.98 g (77%); Schmp. 226°C ; IR (Nujol): $\nu_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}] = 3327$ (w, N-H-Streckschw.), 1588 (m, Aren-Streckschw.), 1223 (s, C-O-Streckschw.), 734 (s, o-subst. Ph-Ring); $^1\text{H-NMR}$ ($+25^\circ\text{C}$, 250 MHz , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 6.67$ (3H, dd, C(3)-H), 6.55 (3H, dd, C(6)-H), 6.46 (3H, td, C(4)-H), 6.09 (3H, td, C(5)-H), 3.72 (3H, s, N-H), 3.64 (9H, s, MeO), 3.57 (24H, m, THF), 1.73 (24H, m, THF); Elementaranalyse ber. C 54.7 , H 6.3 , N 6.6 , gef. C 53.4 , H 6.3 , N 6.4 .

2: Zu einer Lösung von **1** (1.59 g , 2.5 mmol) in THF (25 mL) wurde bei 0°C $[\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3]$ (1 mL , 2.5 mol dm^{-3} in THF, 2.5 mmol) gegeben. Aufwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur und kurzes Erhitzen zum Rückfluß bewirkten eine Intensivierung der gelben Farbe, schließlich erhielt man eine zitronengelbe Lösung. Diese wurde filtriert (Celite), und im Vakuum auf ca. 7 mL eingengt, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. Durch Erwärmen wurde dieser wieder aufgelöst; beim Stehenlassen (Raumtemperatur, 24 h) bildeten sich zitronengelbe Kristalle von **2**. Ausbeute: 0.22 g (26%); Schmp. 180°C (Zers.); IR (Nujol): $\tilde{\nu}_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}] = 1586$ (m, Aren-Streckschw.), 728 (s, o-subst. Ph-Ring); $^1\text{H-NMR}$ ($+25^\circ\text{C}$, 250 MHz , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 6.60$ (48H, m, Aryl C-H), 3.72 (36H, s, MeO), 3.57 (24H, m, THF), 1.74 (24H, m, THF); Elementaranalyse, ber. C 44.2 , H 4.3 , N 6.2 , gef. C 42.5 , H 4.2 , N 6.4 . Die analytischen und spektroskopischen Daten bestätigen, daß, anders als bei **1**, die Solvatisierung durch THF stabil ist.

Eingegangen am 2. Januar,
veränderte Fassung am 26. Februar 1996 [Z 8693]

Stichworte: Antimonverbindungen · Imidokomplexe · Komplexe mit Stickstoffliganden · Metallacyclen

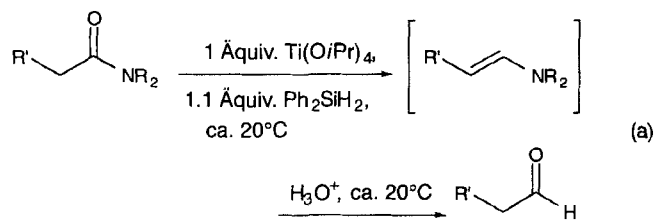
- [1] a) A. J. Edwards, N. E. Leadbeater, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1479; b) A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *ibid.* **1994**, 2963; c) A. J. Edwards, M. A. Paver, M. Rennie, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1277; d) R. A. Alton, D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1481;

Ein allgemein einsetzbares, mildes Eintopfverfahren zur Umwandlung von Amiden in Aldehyde**

Shelley Bower, Kristina A. Kreutzer und Stephen L. Buchwald*

Die Umwandlung funktioneller Gruppen ineinander ist von fundamentaler Bedeutung für die synthetische organische Chemie, und daher ist die Entwicklung neuer Methoden dauerhaft von Interesse. Die Überführung von Amiden in Aldehyde stellt dabei ein unterentwickeltes Gebiet dar; es sind nur wenige gute, allgemein anwendbare Methoden bekannt^[1]. Dabei werden in der Regel Aluminium- oder Borhydride verwendet^[2]. Viele dieser Reaktionen sind substratspezifisch, und das Ergebnis der Reaktion hängt von der Art der Stickstoffsubstituenten ab^[3]. Die hohe Reaktivität einiger Reagentien führt zu einer geringen Funktionsgruppentoleranz, einer Weiterreduktion zu Aminen oder einer Bildung anderer Nebenprodukte^[2b, 4]. Wir beschreiben hier eine allgemein anwendbare Methode für die Umwandlung von Amiden in Aldehyde, die mit gut verfügbaren und preiswerten Reagentien auskommt und bei der unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur gearbeitet werden kann.

Wir haben bereits über einige katalytische und stöchiometrische, titanvermittelte Hydrosilylierungen von Carbonylverbindungen berichtet, die auch Verfahren zur Reduktion von Estern^[5] und Lactonen^[6] einschlossen. Nun haben wir stöchiometrische Mengen von $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ und Ph_2SiH_2 mit Amiden umgesetzt [Gl. (a)]. In den meisten Fällen entstand zunächst ein Enamin^[7]. Eine wäßrige Aufarbeitung lieferte dann den Aldehyd.



Typischerweise wird die Reaktion lösungsmittelfrei durchgeführt, doch man kann bei Bedarf auch in THF oder Benzol arbeiten. ¹H-NMR-Untersuchungen der Rohprodukte mit Anisol als internem Standard zeigten, daß das Enamin in Ausbeuten von 80–95% entsteht. Eine Weiterreduktion zum Amin wird nicht beobachtet. Das Enamin kann einfach zum gewünschten Aldehyd hydrolysiert werden, indem man (z.B. mit THF/1 M HCl 2/1 oder – bei säurelabilen Verbindungen – mit feuchtem Kieselgel/THF) wäßrig aufarbeitet. Gewöhnlich erhält man den Aldehyd in ausgezeichnete Ausbeute^[8]. Obwohl die Reaktion keinen signifikanten katalytischen Turnover zeigt^[9], fallen die Kosten für $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ bei den meisten Anwendungen nicht ins Gewicht.

Um die Bandbreite der Reaktion abzuschätzen, wurde die Reduktion einer ganzen Reihe von Substraten untersucht (Tabelle 1). Die Einträge 1–4 zeigen deutlich, daß die Reaktion mit

*] Prof. Dr. S. L. Buchwald, S. Bower, Dr. K. A. Kreutzer
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/253-3297
E-mail: sbuchwal@mit.edu

**] Diese Arbeit wurde durch die National Institutes of Health und durch Pfizer Inc. gefördert.

- e) A. J. Edwards, M. A. Beswick, J. R. Galsworthy, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck; f) A. J. Edwards, M. A. Paver, P. Pearson, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 503, C29.
- [2] a) R. E. Allan, M. A. Beswick, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1991; b) R. E. Allan, M. A. Paver, P. R. Raithby, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [3] a) D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, S. Pullen, P. R. Raithby, M. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1875; b) D. Barr, A. J. Edwards, A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *ibid.* **1995**, 107, 1088 bzw. **1995**, 34, 1012.
- [4] M. A. Paver, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1077; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1545.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_{150}\text{H}_{174}\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{Sb}_{12}$, $F_w = 2395.87$, rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148), $a = 27.704(8)$, $c = 18.281(6)$ Å, $V = 12151(6)$ Å³, $Z = 3$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\rho_{\text{ber.}} = 1.670$ Mg m⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.035$ mm⁻¹. Datensammlung auf einem Siemens-Stoe-AED-Diffraktometer an einem ölmantelten [10] Einkristall der Größe $0.3 \times 0.2 \times 0.2$ mm mit der θ/ω -Methode ($7.14 \leq 2\theta \leq 45.4^\circ$). Von insgesamt 5484 gesammelten Reflexen waren 3563 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und in der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 zu einem endgültigen $R1 = 0.077$ (für 3563 Daten mit $F > 4\sigma(F)$) und $wR2 = 0.231$ (alle Daten) verfeinert. [$R1 = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$, $wR2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum wF_o^4\}^{0.5}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2/3)$] [11]. Die maximale und die minimale Restelektronendichte in der letzten Differenz-Fourier-Karte betragen 1.965 bzw. -1.525 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-49“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [6] Zum Beispiel a) A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winnepenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2363; b) A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, R. Sessoli, C. Zanchini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2795; c) A. Müller, W. Plass, E. Krickmeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Armatage, A. Proust, C. Bengholt, U. Bergmann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 849; d) A. Müller, E. Krickmeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Rauderath, C. Menke, *ibid.* **1995**, 107, 2293 bzw. **1995**, 34, 2122; e) K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. L. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 823; f) P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1863.
- [7] a) M. T. Blanda, J. H. Horner, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4626; b) X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1507.
- [8] a) Y. Ni, A. J. Laugh, A. L. Rheingold, I. Mannes, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1079; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 998; b) R. T. Oakley, S. J. Rettig, N. L. Paddock, J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 107, 6923.
- [9] Zum Beispiel a) M. A. Paver, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 428; b) M. A. Paver, C. A. Russell, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1350; c) A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2370; d) A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1465.
- [10] D. Stalke, T. Kottke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXL 93, Universität Göttingen, **1993**.