

Stichwörter: Iridium • Phosphane • Phosphor • P-Liganden • Rhodium

- [1] Übersichtsartikel: a) M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1987**, *6*, 351–382; b) O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 1–22; c) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; d) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *29*, 41–55; e) O. J. Scherer in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, Kap. 3.
- [2] a) O. J. Scherer, J. Braun, P. Walter, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 861–863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 850–852; b) C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2181–2183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2042–2044; c) M. J. A. Johnson, A. L. Odom, C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1997**, 1523–1524; d) J. E. Davies, M. C. Klunduck, M. J. Mays, P. R. Raithby, G. P. Shields, P. K. Tompkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 715–719; e) J. E. Davies, M. J. Mays, E. J. Pook, P. R. Raithby, P. K. Tompkin, *Chem. Commun.* **1997**, 1997–1999; f) O. J. Scherer, C. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1360–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1303–1305.
- [3] a) J. C. Green, M. L. H. Green, G. E. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 212–213. b) E. Cannillo, A. Coda, K. Prout, J.-C. Daran, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 2608–2610.
- [4] Ausgewählte Übersichten über Phosphorwasserstoff-Verbindungen: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520–540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492–512; b) M. Baudler, *Z. Chem.* **1984**, *24*, 352–366; c) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429–451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 419–441. Kürzlich wurde ein μ -PH₂-Komplex beschrieben, der durch schrittweise Zugabe von NaOH und HBF₄ zu einem μ, η^2 -P₂-Dimolybdänkomplex erhalten wurde: J. E. Davies, M. S. Mays, P. R. Raithby, G. P. Shields, P. K. Tompkin, *Chem. Commun.* **1997**, 361–362.
- [5] a) J. Ott, L. M. Venanzi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 89–100; b) P. Janser, L. M. Venanzi, F. J. Bachechi, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 229–242.
- [6] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, A. Albinati, *Organometallics* **1990**, *9*, 2283–2291.
- [7] a) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, L54–L55; b) M. Di Vaira, P. Stoppioni, L. Sacconi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 183–195.
- [8] M. Baudler, C. Adamek, S. Opiela, H. Budzkiewicz, D. Ouzounis, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1110–1112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1059–1061.
- [9] P. Barbaro, C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, *Organometallics* **1991**, *10*, 2227–2238.
- [10] Komplexe mit Bicyclotetraphosphoranliganden: Zr, Hf: a) O. J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 738–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 694–695; Co: b) O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1989**, *8*, 841–842; c) M. Scheer, U. Becker, J. C. Huffman, M. C. Chisholm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, C1–C3; Rh: d) A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 403–416; e) M. Scheer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1395–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1377–1379; f) M. Scheer, C. Troitzsch, L. Hilfert, M. Dargatz, E. Kleinpeter, P. G. Jones, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 251–257; Ir: g) M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 721–724; Pt: h) M. Scheer, M. Dargatz, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 327–333.
- [11] Die ³¹P-NMR-Analyse einer Lösung von **7** nach 12 d bei Raumtemperatur in einem unter Stickstoff verschlossenen NMR-Röhrchen ergab folgende Zusammensetzung: **7**, 35%; **8**, 28%, **6**, 12%, unbekannte Iridiumverbindungen 25%. Die Komplexe **8** und **3** haben ähnliche NMR-spektroskopische Eigenschaften. ³¹P{¹H}-NMR ([D₈]THF, 25 °C, 202.42 MHz): ABCDEFG-Spinsystem, $\delta_A = -19.60$, $\delta_B = -30.73$, $\delta_C = -45.63$, $\delta_D = -268.33$ (wird im protonen-gekoppelten ³¹P-Spektrum zu einem Dublett von Multipletts: $^1J(\text{HP}) \approx 118$ Hz), $\delta_E = -217.65$, $\delta_F = -221.72$, $\delta_G = 28.87$.
- [12] Bei der Hydrierung von **7** ist bemerkenswert, daß die reduktive Eliminierung von P₄ und die Bildung des Trihydrids **2** in Konkurrenz

zur Hydrierung von P₄ stehen. Dieser Befund bestätigt die Hypothese, daß die H-Wanderung vom Metall zu einem P-Atom von P₄ für die abschließende H₂-Übertragung unter Bildung von PH₃ und *cyclo*-P₃ notwendig ist.

- [13] Die homolytische Spaltung von P-P-Bindungen in P₄ wurde kürzlich bei der photochemischen Umsetzung von P₄ mit [Cp''(CO)₂Fe]₂ (Cp'' = 1,3-tBu₂C₅H₃) diskutiert: O. J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 951.
- [14] Der molekulare Wasserstoffkomplex [(triphos)Ir(η^2 -H₂)(H₂)]BPh₄, der für diese Hypothese relevant ist, wurde kürzlich beschrieben: C. Bianchini, S. Moneti, M. Peruzzini, F. Vizza, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5818–5825.

Synthese eines Ansa-Zirconocens über eine neue S₄-symmetrische Spirobis(silastannaindacen)-Verbindung**

Mario Hüttenhofer, Frank Schaper und Hans H. Brintzinger*

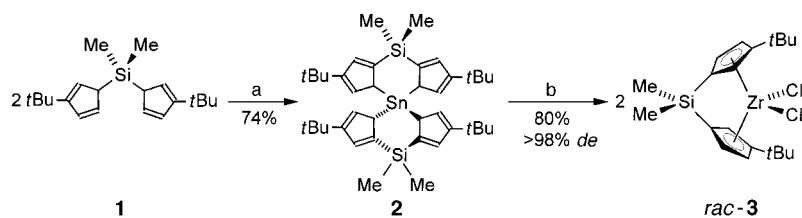
Die Nutzung chiraler Ansa-Zirconocene als Katalysatoren zahlreicher Reaktionen^[1, 2] erfordert diastereoselektive Synthesewege für diese Komplexe.^[3] Ein solcher verläuft z. B. über die diastereoselektive Reaktion von ZrCl₄ mit einer silylverbrückten Bis(cyclopentadienylstannyl)-Ligandeneinheit^[4, 5] oder mit einem substituierten 8-Sila-4-stannatetrahydridoindacen, d. h. mit einem cyclischen Stannylen-Liganden-Derivat.^[6] Ein schwerwiegender Nachteil dieser Organozinn-vermittelten Zirconocensynthesen ist die zunächst erforderliche Trennung der *rac*- und *meso*-Formen der Stannyl- oder Stannylenzwischenprodukte, deren Bildung im allgemeinen kaum diastereoselektiv erfolgt.^[4–6] Um die stereoselektive Übertragung Sn-gebundener Cyclopentadienylreste auf ZrCl₄^[4–7] für eine praktisch brauchbare Ansa-Zirconocen-Synthese nutzbar zu machen, haben wir nach einem diastereoselektiven Zugang zu cyclischen Silastannaindacen-Verbindungen gesucht. Wir kamen zu dem Ergebnis, daß sich dieses Ziel auf direktem Weg erreichen läßt, wenn als Metallierungsreagens das Zinnamid Sn(NMe₂)₄^[8] verwendet wird.

Die Umsetzung von Sn(NMe₂)₄ in Diethylether mit zwei Äquivalenten des *tert*-Butyl-substituierten Biscyclopentadienylsilans **1**, das als 1:1-Gemisch der *rac*- und *meso*-Isomere vorliegt,^[9] liefert ausschließlich ein Produkt (Schema 1): Nach

[*] Prof. H. H. Brintzinger, M. Hüttenhofer, F. Schaper
Fakultät für Chemie der Universität
Fach M 737, D-78457 Konstanz
Fax: (+49) 7531-88-3137
E-mail: hans.brintzinger@uni-konstanz.de

[**] Ansa-Metallocen-Derivate, 43. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der BASF AG, vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. Armin Geyer und Monika Cavegn für die Aufnahme der NMR-Spektren. – 42. Mitteilung: S. Martin, H. H. Brintzinger, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder vom Autor anzufordern.



Schema 1. Stereoselektive Synthese von **rac-3** über die Zinnverbindung $(R,R;S,S)$ -**2**: a) $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$, Et_2O , Raumtemperatur; b) ZrCl_4 , Toluol, Raumtemperatur.

Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und Behandeln des Rückstands mit Pentan erhält man **2** als gelbe Kristalle in 74% Ausbeute. NMR-spektroskopische und Röntgen-diffraktometrische Untersuchungen belegen die Struktur als 2,2',6,6'-Tetra-*tert*-butyl-8,8,8',8'-tetramethyl-4,4'-spirobis(8-sila-4-sannatetrahydro-s-indacen).^[10, 11]

Beide Untersuchungsmethoden ergeben für den Komplex **2** eine annähernd S_4 -symmetrische Struktur.^[12] Wie in anderen Silastanna-indacenen^[4, 6] sind die elektronegativeren Si-Atome mit sp^2 -hybridisierten Cyclopentadienyl-C-Atomen, das Sn-Atom mit sp^3 -Kohlenstoffzentren verknüpft. Die beiden zentralen, über das Sn-Spirozentrum verbundenen Sechsringe nehmen – der axialen Symmetrie der Molekülstruktur entsprechend – eine Twistkonformation ein (Abb. 1). Bemer-

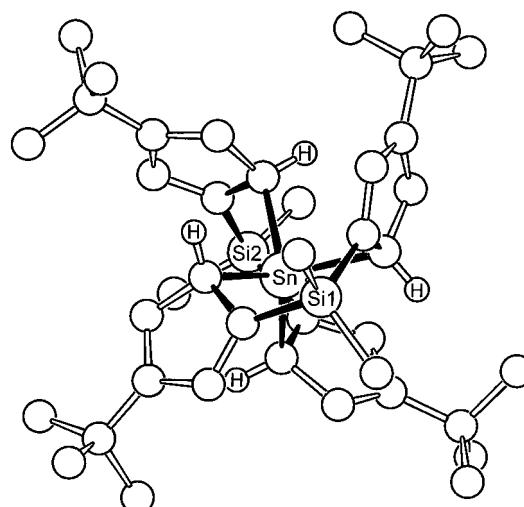


Abb. 1. Idealisierte S_4 -symmetrische Geometrie von $(R,R;S,S)$ -**2**.^[12] H-Atome sind nur an den stereogenen Zentren wiedergegeben, C-Atome ohne Bezeichnung. Die spiroverknüpften Sechsringe sind durch dunkle Bindungen hervorgehoben.

kenswerterweise haben die beiden C_2 -symmetrischen Sechsringe entgegengesetzte Konfigurationen: Während die stereogenen Zentren in einem der Sechsringe (*R,R*)-konfiguriert sind, haben diejenigen im anderen Sechsring (*S,S*)-Konfiguration. Die Bevorzugung des $(R,R;S,S)$ -Isomers gegenüber allen anderen Diastereomeren^[13] von **2** ist ein Spezialfall der chiralitätsgesteuerten Selbstorganisation von Organometall- und Koordinationsverbindungen: Eine S_4 -symmetrische Anordnung zweier Chelatliganden entgegengesetzter Konfiguration an einem Metallzentrum ist auch in anderen Fällen

bevorzugt gegenüber einer solchen mit zwei Liganden gleicher Konfiguration, vermutlich aufgrund geringerer Abstoßungen zwischen den Liganden.^[14]

Wird $(R,R;S,S)$ -**2** mit zwei Äquivalenten ZrCl_4 in Toluol umgesetzt, so erfolgt innerhalb von ca. 12 h eine Transmetallierung zum Ansa-Zirconocene **3**. Sie führt, in Übereinstimmung mit der bekannten Stereoselektivität von Sn/Zr-Austauschreaktionen dieses Typs,^[4-7] ausschließlich zum Racemat von **3**,^[9] das nach Entfernen von SnCl_4 im Vakuum in ca. 80% Ausbeute isoliert wird. Unsere Ergebnisse dokumentieren, daß racemische Ansa-Zirconocen durch die Wahl geeigneter Reagenzien in einer kurzen Folge von glatt und mit hoher Ausbeute verlaufenden Reaktionen – aus einem Gemisch der Liganden-Diastereomere – stereoselektiv synthetisiert werden können. Inwieweit sich diese Methode auf andere Typen chiraler Ansa-Metallocene ausweiten läßt, wird derzeit untersucht.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer Argon/Vakuum-Schutzgasapparatur oder in einer Glovebox unter Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und über Natrium/Benzophenon destilliert. $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ und **1** wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.^[8, 9] Die NMR-Spektren wurden mit Bruker-AC-250- und Bruker-DRX-600-Spektrometern aufgenommen, die ^1H -NMR-Verschiebungen durch Vergleich mit den Rest- ^1H -NMR-Signalen der deuterierten Lösungsmittel bestimmt und relativ zu $\delta(\text{Me}_4\text{Si}) = 0$ angegeben.

Warnung! Bei Gemischen von Zinnamiden mit halogenierten Kohlenwasserstoffen ist mit Explosionen zu rechnen.^[15]

Synthese von **2.** Eine Lösung von 1.0 mL $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ (6 mmol) in 50 mL Et_2O wurde tropfenweise innerhalb von 30 min zu einer Lösung von 3.3 g (11 mmol) **1**^[9] in 100 mL Et_2O gegeben und die Reaktionsmischung 16 h gerührt. Durch Einengen auf 80 mL wurde entstandenes Dimethylamin entfernt; danach wurde weiter gerührt, bis keine NMR-Signale von $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ mehr gemessen wurden. Das Lösungsmittel wurde verdampft und durch 30 mL Pentan ersetzt. Der hierbei anfallende hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit mehreren kleinen Portionen kalten Pentans gewaschen. Einengen der Mutterlaugen und Aufbewahren bei -30°C lieferte weiteren Niederschlag. Insgesamt wurden 2.9 g (74%) **2** erhalten. ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 7.04$ (s, $^4J(\text{H},\text{Sn}) = 17$ Hz, 4 H; $\text{C}_5\text{-H}$), 6.12 (s, $^3J(\text{H},\text{Sn}) = 9$ Hz, 4 H; $\text{C}_5\text{-H}$), 3.50 (s, $^2J(\text{H},\text{Sn}) = 103$ Hz, 4 H; $\text{C}_5\text{-H}$), 1.23 (s, 36 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.37 (s, 12 H; SiCH_3); ^{13}C -NMR (Breitband-entkoppelt, CDCl_3 , 150 MHz, 25°C): $\delta = 154.2$ (C_5 , sp^2), 145.2 (C_5 , sp^2), 137.4 (C_5 , sp^2), 126.6 (C_5 , sp^2), 58.9 (C_5 , sp^3 , $^1J(\text{C},\text{Sn}) = 90$ Hz), 32.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -2.2 (SiCH_3); ^{119}Sn -NMR (Breitband-entkoppelt, 223.6 MHz, CDCl_3 , 25°C , Me_4Sn): $\delta = -45.3$; C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Si}_2\text{Sn}$: C 67.12, H 8.45; gef.: C 67.17, H 8.78.

Synthese von **rac-3.** Eine Lösung von 0.62 g **2** (0.85 mmol) in 250 mL Toluol wurde tropfenweise zu einer kräftig gerührten Suspension von 0.4 g ZrCl_4 (1.7 mmol) in 200 mL Toluol gegeben und die Reaktionsmischung 16 h gerührt. Das Toluol wurde im Vakuum verdampft, der Rückstand in Pentan aufgenommen, unlösliche Verunreinigungen abfiltriert und Pentan und SnCl_4 im Vakuum entfernt. Von der reinen Verbindung **rac-3** wurden 0.64 g (80%) als gelber Rückstand erhalten. ^1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz, 25°C , siehe Lit.^[9]): $\delta = 6.72$ (m, 2 H), 5.67 (m, 4 H), 1.39 (s, 18 H), 0.19 (s, 6 H).

Eingegangen am 10. Februar 1998 [Z11457]

Stichwörter: Metallocene • Spiroverbindungen • Stereoselektive Synthesen • Zinn • Zirconium

- [1] J. P. Morken, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1263; R. B. Grossmann, R. A. Doyle, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1991**, *10*, 3301; R. B. Grossmann, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2321; T. K. Hollis, W. Odenkirk, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5415.
- [2] M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255; H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [3] R. B. Grossmann, J. C. Tsai, W. M. Davis, A. Gutiérrez, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1994**, *13*, 3892; R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, 965; W. W. Ellis, T. K. Hollis, W. Odenkirk, J. Whelan, R. Ostrander, A. L. Rheingold, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, *12*, 4391; M. E. Huttenloch, J. Diebold, U. Rief, H. H. Brintzinger, A. M. Gilbert, T. J. Katz, *Organometallics* **1992**, *11*, 3600; G. M. Diamond, S. Rodewald, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 5; G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4045; S. T. Chacon, E. B. Coughlin, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 171.
- [4] I. E. Nifant'ev, P. V. Ivchenko, *Organometallics* **1997**, *16*, 713; I. E. Nifant'ev, M. V. Borzov, A. V. Churakov, *Organometallics* **1992**, *11*, 3942.
- [5] L. Resconi, F. Piemontesi, I. Camurati, D. Balboni, A. Sironi, M. Moret, H. Rychlicki, R. Zeigler, *Organometallics* **1996**, *15*, 5046.
- [6] a) M. Hüttenhofer, M. H. Prosenc, U. Rief, F. Schaper, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1996**, *15*, 4816; b) M. Hüttenhofer, Dissertation, Universität Konstanz, **1997**.
- [7] L. A. Paquette, M. R. Sivik, *Organometallics* **1992**, *11*, 3503.
- [8] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944.
- [9] H. Wiesenfeldt, A. Reinmuth, E. Barsties, K. Evertz, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 359.
- [10] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2** in CDCl_3 -Lösung stimmen mit der erwarteten S_4 -Symmetrie überein: Nur ein Viertel der für ein unsymmetrisches Molekül erwarteten Signale wird gemessen (siehe *Experimentelles*). Aus dem Signal für das H-Atom an C1 erhält man eine ^1H - ^{117}Sn - ^{119}Sn -Kopplungskonstante von 103 Hz (siehe Lit. [6a]).
- [11] Farblose monokline Prismen von **2** ($\text{C}_4\text{H}_{60}\text{Si}_2\text{Sn} \cdot 0.5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) wurden durch Kristallisation aus Diethylether bei 4°C erhalten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-380134 angefordert werden.
- [12] Die Molekülgeometrie von **2** im Kristall ist gegenüber der in Abbildung 1 dargestellten idealisierten S_4 -Symmetrie verzerrt; die Achse Si(1)-Sn weicht um 18° von der Achse Sn-Si(2) ab. Diese Verzerrung ist möglicherweise eine Folge der mit der Cokristallisation eines Diethylether-Moleküls zusammenhängenden Packungseffekte.
- [13] Verbindung **2** scheint thermisch völlig stabil zu sein; auch nach mehreren Tagen lassen Lösungen von **2** keine Anzeichen einer Veränderung erkennen.
- [14] K. Bernauer, H. Stoeckli-Evans, D. Hugi-Cleary, H. J. Hilgers, H. Abdul-el-Khalek, J. Porret, J. J. Sauvain, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 2327; K. Bernauer, F. Gretillat, H. Stoeckli-Evans, R. Warmuth, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 545.
- [15] J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 235.

Übergangsmetallkomplexe mit Organoazidliganden: Synthese, Strukturchemie und Reaktivität**

Michael Barz, Eberhardt Herdtweck und Werner R. Thiel*

Organoazide sind wichtige Ausgangsverbindungen und Intermediate in vielen organischen Reaktionen,^[2] z. B. bei der Synthese von Alkylaminen aus Alkylalkoholen und -halogeniden ($\text{R}-\text{X} \rightarrow \text{RN}_3 \rightarrow \text{R}-\text{NH}_2$) und heterocyclischen Verbindungen (z. B. [2+3]-Cycloaddition).^[3] Ein entscheidender Aspekt der Reaktivität von Organoaziden ist die Abspaltung von elementarem Stickstoff aus dem N_3 -Fragment, die sowohl thermisch als auch photochemisch und säure- sowie Übergangsmetallkatalysiert erfolgen kann.^[4] Die auf diese Weise gebildeten, hochreaktiven Nitrene („R-N“) reagieren typischerweise unter Umlagerungen zu Iminen, sie inserieren in C-C-Bindungen, abstrahieren Wasserstoff („R-N \rightarrow R-NH $_2$) oder gehen Cycloadditionen an Mehrfachbindungen ein (z. B. „R-N \rightarrow R-N $_2$ “ + $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{R}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)$).^[5]

Beispielhaft für die Stabilisierung eines „Nitren-Fragments“ an einem Übergangsmetallzentrum ist die von Bergman et al. beschriebene Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{TaCH}_3(\text{PMe}_3)]$ mit Phenylazid, die zum Tantalimidokomplex $[\text{Cp}_2\text{TaCH}_3(=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)]$ führt.^[6] Im intermedial gebildeten $[\text{Cp}_2\text{TaCH}_3(\text{N}_3-\text{C}_6\text{H}_5)]$ koordiniert das Azid mit dem terminalen Stickstoffatom (N3) der Azid-Gruppe das Übergangsmetallzentrum. Diese Verbindung ist unseres Wissens der erste und bisher einzige strukturell charakterisierte Übergangsmetallkomplex mit einem RN_3 -Liganden.^[7] Dies ist um so erstaunlicher, als zahlreiche Koordinationsverbindungen des Azidions (N_3^-) bekannt sind.^[8] Im folgenden berichten wir über die ersten strukturell charakterisierten Organoazidkomplexe, bei denen das alkylierte Stickstoffatom (N1) das Übergangsmetallatom koordiniert.

Seit einiger Zeit untersuchen wir für Anwendungen in der enantioselektiven Katalyse^[1, 9] chirale Chelatliganden, bei denen die Donorzentren über 1,2-disubstituierte Cycloalkane verbrückt sind. Im Rahmen der Entwicklung mehrzähniger Schiff-Base-Liganden nach diesem Prinzip^[9c] tritt das Cyclohexanazid **1** als wichtige Zwischenstufe auf. Überraschenderweise wird **1** im Unterschied zum analogen Pyrazolylpyridinderivat **1'** in Ethanol an Palladium/Aktivkohle nur sehr langsam zum entsprechenden Amin hydriert.^[10] Es erschien uns deshalb aussichtsreich, das Verhalten von **1** in Lösung in Gegenwart von Pd^{II} und Cu^{II} näher zu untersuchen, da die Zersetzung von Organoaziden in Gegenwart dieser Ionen seit langem bekannt ist.^[4]

Setzt man **1** in Methanol mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ um, so entsteht quantitativ der zweikernige Cu^{II} -Komplex $[\{\text{CuCl}_2(\mathbf{1})\}_2]$ **2**, der

[*] Priv.-Doz. Dr. W. R. Thiel, Dr. M. Barz, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Fax: (+49) 89-28913473
E-mail: thiel@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[**] Liganden mit Cycloalkanrückgrat, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von den Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie von Prof. W. A. Herrmann gefördert. 6. Mitteilung: Lit. [1].