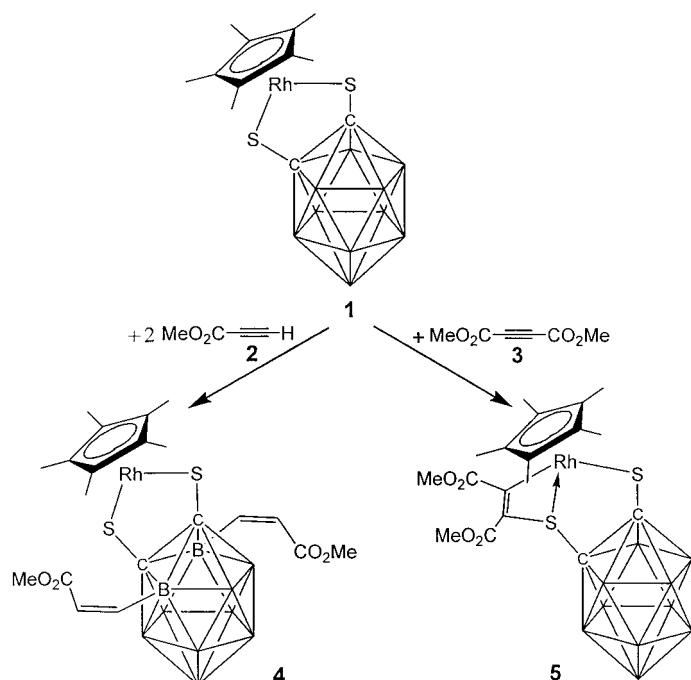


- Marel, J. H. van Boom, T. J. C. van Berkel, *J. Med. Chem.* **1995**, 38, 1538–1546; c) L. W. Seymour, *Adv. Drug Delivery Rev.* **1994**, 14, 89–111; d) M. Hashida, M. Nishikawa, Y. Takakura, *J. Controlled Release* **1995**, 36, 99–107.
- [4] a) H.-J. Gabius, *Biochim. Biophys. Acta* **1991**, 1071, 1–18; b) M. Monsigny, A. C. Roche, C. Kieda, P. Midoux, A. Obrénovitch, *Biochimie* **1988**, 70, 1633–1649.
- [5] J. Stueben, B. Bertram, M. Wießler, *Int. J. Oncol.* **1995**, 7, 225–231.
- [6] R. W. Jansen, G. Molema, T. L. Ching, R. Oosting, G. Harms, F. Moolenaar, M. J. Hardonk, D. K. F. Meijer, *J. Biol. Chem.* **1991**, 266, 3343–3348.
- [7] a) H.-J. Gabius, R. Engelhardt, T. Hellmann, P. Midoux, M. Monsigny, G. A. Nagel, K. Vehmeyer, *Anticancer Res.* **1987**, 7, 109–112; b) S. Gabius, N. Yamazaki, W. Hanewacker, H.-J. Gabius, *Anticancer Res.* **1990**, 10, 1005–1012; c) M. Monsigny, A.-C. Roche, P. Midoux, *Biol. Cell* **1984**, 51, 187–196.
- [8] a) Y. C. Lee, R. T. Lee in *Glycoconjugates* (Hrsg.: H. J. Allen, E. C. Kasailus), Marcel Dekker, New York, **1992**, S. 121–165; b) Y. C. Lee, R. T. Lee in *The Glycoconjugates* (Hrsg.: M. I. Horowitz), Academic Press, New York, **1982**, S. 85–104.
- [9] D. T. Connolly, R. R. Townsend, K. Kawaguchi, W. R. Bell, Y. C. Lee, *J. Biol. Chem.* **1982**, 257, 939–945.
- [10] a) R. Schauer in *Carbohydrates – Synthetic Methods and Applications in Medicinal Chemistry* (Hrsg.: H. Ogura, A. Hasegawa, T. Suami), VCH, Weinheim, **1992**, S. 340–354; b) Y. C. Lee, R. T. Lee, K. Rice, Y. Ichikawa, T. C. Wong, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 499–506; c) D. Solis, P. Fernández, T. Díaz-Maurino, J. Jiménez-Barbero, M. Martín-Lomas, *Eur. J. Biochem.* **1993**, 214, 677–683.
- [11] J. Plowman, K. D. Paull, G. Atassi, S. D. Harrison, Jr., D. J. Dykes, H. J. Kabbe, V. L. Narayanan, O. C. Joder, *Invest. New Drugs* **1988**, 6, 147–153.
- [12] a) S. David, S. Hanessian, *Tetrahedron* **1985**, 643–663; b) M. E. Haque, T. Kikuchi, K. Yoshimoto, Y. Tsuda, *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, 2243–2255; c) G. Yang, F. Kong, S. Zhou, *Carbohydr. Res.* **1991**, 211, 179–1882; d) W. Liao, Y. Liu, D. Lu, *Carbohydr. Res.* **1994**, 260, 151–154.
- [13] a) R. U. Lemieux, H. Driguez, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4069–4075; b) T. K. Lindhorst, J. Thiem, *Carbohydr. Res.* **1991**, 209, 119–129.
- [14] T. K. Lindhorst, J. Thiem, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 12, 1237–1241.
- [15] V. Kolb-Bachofen, J. Schlepper-Schäfer, W. Vogell, H. Kolb, *Cell* **1982**, 29, 859–866.

Zeit sogar die vollständige Substitution an allen Boratomen gelang,<sup>[2]</sup> hat sich die selektive Synthese von B-substituierten Derivaten als schwierig erwiesen.<sup>[3]</sup> Wir haben kürzlich über den 16e-Rhodiumkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Rh}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]$  **1** berichtet<sup>[4]</sup> und auf das Synthesepotential solcher Komplexe hingewiesen. Dabei sollten das Elektronendefizit am Rhodiumzentrum, die Reaktivität der Rhodium-Schwefel-Bindungen und die potentielle Aktivierung der B-H-Bindungen des Carboran-Käfigs<sup>[5]</sup> in der Nähe des Rhodiumatoms eine Rolle spielen. In diesem Zusammenhang haben wir jetzt die Reaktion von **1** mit Acetylencarbonsäuremethylester **2** und Acetylenedicarbonsäuredimethylester **3** untersucht (Schema 1).



Schema 1. Umsetzung von **1** zu **4** und **5**.

## Rhodiuminduzierte selektive B(3)/B(6)-Disubstitution an einem ortho-Carboran-1,2-dithiolat\*\*

Max Herberhold,\* Hong Yan, Wolfgang Milius und Bernd Wrackmeyer\*

Professor Hubert Schmidbaur zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung des 1,2-Dicarba-closo-dodecaborans(12) hat die Chemie dieses außergewöhnlich stabilen Carborans sowie seiner 1,7- und 1,12-Isomere beträchtliches Interesse gefunden. Obwohl die C-Funktionalisierung schon frühzeitig leicht verwirklicht werden konnte<sup>[1]</sup> und in jüngster

[\*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. H. Yan, Dr. W. Milius,

Prof. Dr. B. Wrackmeyer

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität

D-95440 Bayreuth

Fax: (+49) 921-552157

E-mail: max.herberhold@uni-bayreuth.de

b.wrack@uni-bayreuth.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Im Fall von **2** wurde der B(3)/B(6)-disubstituierte 16e-Komplex **4** isoliert und charakterisiert.<sup>[6]</sup> Dagegen führte die Reaktion von **1** mit **3** zum 18e-Komplex **5** als einzigem Produkt.<sup>[7]</sup> Bereits früher war bei einer rhodiumkatalysierten Reaktion die Entstehung eines 16e-CpRh-Dithiolen-Komplexes als Zwischenstufe vorgeschlagen worden, die mit **3** ein zu **5** analoges Addukt gibt.<sup>[8]</sup> Vor kurzem wurde der 16e-Komplex  $[\text{CpCo}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]$  beschrieben,<sup>[9]</sup> der zu **1** analog ist. Die Reaktionen dieses CpCo-Komplexes sowohl mit **3** als auch mit terminalen Alkinen haben Addukte ergeben, deren Molekülstrukturen der von **5** ähneln und die sich – ebenso wie **5** – nicht weiter umlagern. Deshalb liegt es nahe, die Molekülstruktur von **5** als typisch für eine Zwischenstufe anzusehen, die auch bei der Reaktion von **1** mit dem monosubstituierten Acetylen **2** durchlaufen wird, aber nicht detektiert wurde.

Die Molekülstrukturen von **4**<sup>[10]</sup> und **5**<sup>[10]</sup> sind in den Abbildung 1 und 2 gezeigt. In **4** liegt ein planarer Rhodadi-thiolen-Fünfring vor, wie er für einen 16e-Komplex zu erwarten ist.<sup>[9, 11, 12]</sup> Diese Elektronenbilanz ist auch im Einklang mit der magnetischen Entschirmung des <sup>103</sup>Rh-Kerns

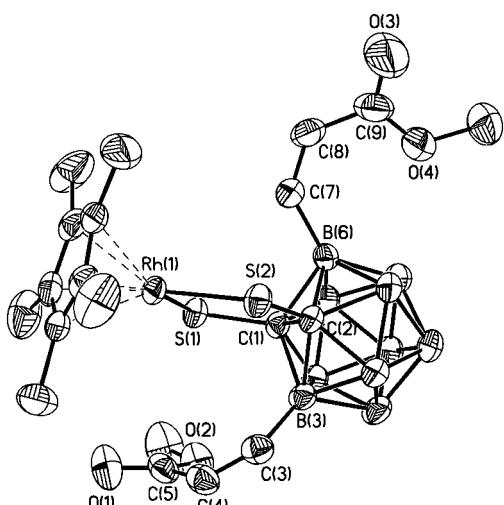


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Rh(1)-Z 178.2, Rh(1)-S(1) 227.94(10), Rh(1)-S(2) 227.31(10), S(1)-C(1) 178.3(4), S(2)-C(1) 178.2(4), C(1)-C(2) 164.3(5), B(3)-C(3) 157.1(6), B(6)-C(7) 155.8(6), C(3)-C(4) 131.7(5), C(7)-C(8) 133.8(6); S(1)-Rh(1)-S(2) 92.42(4), S(1)-Rh(1)-S(2)/S(1)-C(1)-C(2)-S(2) 179.1, B(3)-C(3)-C(4)/C(3)-C(4)-C(5) 5.2, B(6)-C(7)-C(8)/C(7)-C(8)-C(9) 1.6.

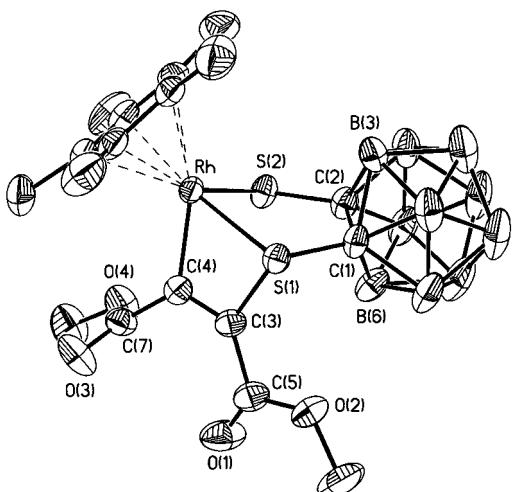
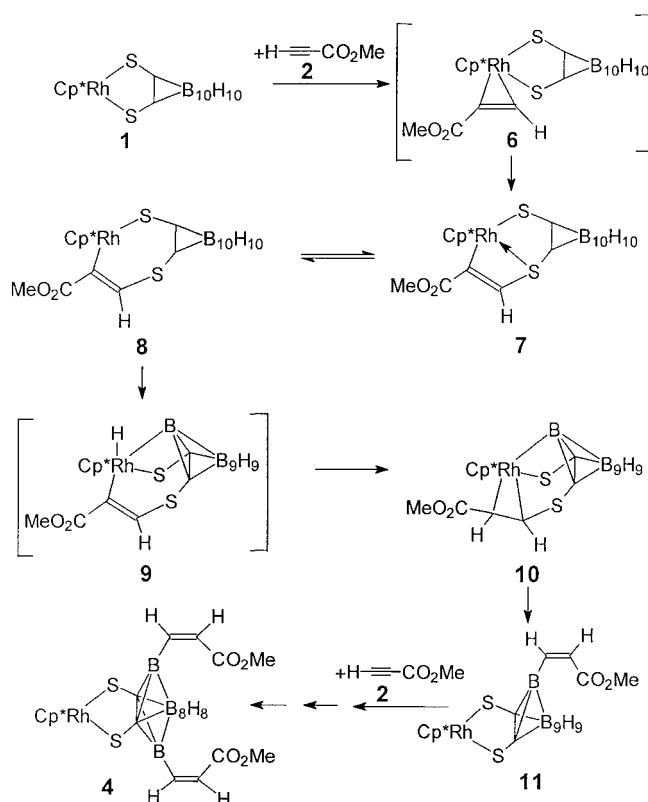


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Rh-Z 183.8, Rh-S(1) 239.66(9), Rh-S(2) 238.04(9), Rh-C(4) 202.2(4), S(1)-C(1) 180.6(3), S(2)-C(2) 177.7(4), S(1)-C(3) 178.8(3), C(1)-C(2) 167.8(5), C(3)-C(4) 133.5(5); S(1)-Rh-S(2) 87.88(3); S(1)-Rh-C(4) 67.93(10), S(1)-C(3)-C(4) 104.8(2), S(1)-Rh-S(2)/S(1)-C(1)-C(2) 154.3, S(1)-Rh-C(4)/S(1)-C(3)-C(4) 170.5

$(\delta^{103}\text{Rh}) = +1210 \pm 5$ , ähnlich wie in **1** mit  $\delta^{103}\text{Rh} = +1165 \pm 5$ <sup>[4]</sup>). Die Struktur von **5** belegt, daß eine Addition von **3** an eine der Rh-S-Bindungen stattgefunden hat, wobei ein Vierring mit einer C=C-Bindung, einer Rh-C- $\sigma$ -Bindung und einer koordinativen S $\rightarrow$ Rh-Bindung aufgebaut wird.

Die Z-Konfiguration an den C=C-Bindungen in **4** schließt die Möglichkeit aus, daß sich **4** direkt durch 1,2-Hydroborierung gebildet haben kann. Deshalb schlagen wir einen alternativen Mechanismus vor (Schema 2). Der Komplex **5** (Schema 1) entspricht offenbar dem Typ der 18e-Komplexe, die sich häufig bei der Addition eines Alkins an eine M-S-Bindung in Metalladithiolenen bilden.<sup>[8, 9]</sup> Daher kann man davon ausgehen, daß der Komplex **7** (analog zu **5** in



Schema 2. Vorschlag zum Mechanismus der Reaktion von **1** mit **2** zu **4**.

Schema 1), entstanden durch Umlagerung des  $\eta^2$ -Alkin-Komplexes **6**, eine Zwischenstufe der Reaktion von **1** mit **2** ist (Schema 2). Das Gleichgewicht zwischen dem 18e-Komplex **7** und seinem 16e-Isomer **8** (Öffnung der koordinativen S $\rightarrow$ Rh-Bindung) ermöglicht es dem Rhodiumatom, in die Nähe entweder der B(3)-H- oder der B(6)-H-Bindungen zu gelangen, was zu B-H-Aktivierung führt.<sup>[5]</sup> Diese agostischen Wechselwirkungen sind die Voraussetzung der Hydridübertragung vom Bor- zum Rhodiumatom, die die Bildung einer Rh-B-Bindung in **9** einschließt,<sup>[5, 13]</sup> und der weiteren Übertragung des Hydrids vom Rhodium- zum benachbarten olefinischen Kohlenstoffatom in **10**.<sup>[13]</sup> Im nächsten Schritt wird die Rh-B-Bindung gespalten, und es bildet sich das B(3)-substituierte Carboran **11** als ein 16e-Komplex. Die Wiederholung der gesamten Reaktionsfolge, ausgehend von **11**, führt letztlich zum B(3)/B(6)-disubstituierten Endprodukt **4**.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß sich ein Alkin zunächst, wie erwartet, an einen 16e-Rhodiumkomplex anlagert, sich dann in die flexible Rh-S-Bindung einschiebt, wodurch faszinierende Wechselspiele zwischen 16- und 18e-Komplexen eingeleitet und alle reaktiven Zentren genutzt werden. Im vorliegenden Beispiel eröffnet sich damit ein glatter und selektiver Weg zu B(3)/B(6)-disubstituierten *ortho*-Carboranen.

Eingegangen am 6. August 1999 [Z 13836]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3689–3691

**Stichwörter:** Carborane • Hydrometallierung • Insertion • Rhodium • Schwefel

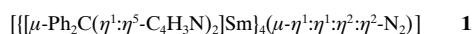
- [1] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**.
- [2] W. Jiang, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1470–1473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1332–1334; A. Herzog, A. Maderna, G. N. Harakas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1212–1217.
- [3] V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 209–223.
- [4] M. Herberhold, G.-X. Jin, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 253–257.
- [5] V. N. Kalinin, A. V. Usatov, L. I. Zakharkin, *Proc. Indian Sci. Acad.* **1989**, *55*, 293–317; L. I. Zakharkin, V. V. Kobak, G. G. Zhigareva, *Russ. Chem. Rev.* **1986**, *55*, 531–545.
- [6] Synthese von **4**: Zur grünen Lösung von **1** (0.2 g; 0.45 mmol) in  $\text{CHCl}_3$  (30 mL) wurde **2** (0.38 mL; 4.5 mmol) in einer Portion gegeben. Die Mischung wurde 3 d unter Rückfluß erhitzt; dabei änderte sich die Farbe allmählich zunächst nach Rot und dann nach Grün. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Kieselgel (Merck, Kieselgel 60) chromatographiert. Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde **4** als eine tief-grüne Fraktion eluiert. Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  lieferte luftstabile, dunkelrote Kristalle. Korrekte Elementaranalyse; Ausbeute 80%; Schmp. 202 °C (Zersetzung).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 1.83 (s, 1H; Cp\*), 3.73 (s, 6H; MeO), 5.80 (d,  $J(\text{H},\text{H})$  = 15.2 Hz, 2H; =CH–B), 6.27 (d,  $J(\text{H},\text{H})$  = 15.2 Hz, 2H; =CH–C(O));  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 10.3 (Cp\*), 51.0 (MeO), 94.4 ( $\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ), 99.5 ( $J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C})$  = 7.4 Hz), 132.6 (=CH), 138.2 (br., =CH–B), 167.1 (CO);  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C,  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ):  $\delta$  = –6.5 (3.6), –8.0, –8.5, –11.0 (im Verhältnis 2.2:4.2);  $^{103}\text{Rh-NMR}$  (15.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C,  $\Xi(^{103}\text{Rh})$  = 3.16 MHz):  $\delta$  = 1210 ± 5; EI-MS (70 eV): *m/z*: 612 (100) [ $M^+$ ].
- [7] Synthese von **5**: Die Reaktion von **1** mit **3** wurde in gleicher Weise durchgeführt wie in Lit. [6] beschrieben. Die Reaktionslösung wurde nach Zugabe von **3** sofort rot. Nach Entfernung des Lösungsmittels blieb ein roter Rückstand, aus dem durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  reines **5** isoliert wurde (80%; rote Nadeln; Schmp. 187 °C (Zersetzung)).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 1.68 (s, 1H; Cp\*), 3.75 (s, 3H; MeO), 3.78 (s, 3H; MeO);  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 9.3 (Cp\*), 52.0 und 52.7 (MeO), 77.7 und 97.2 ( $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ), 100.3 ( $J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C})$  = 5.8 Hz; Cp\*), 123.0 ( $J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C})$  = 5.9 Hz; SC=), 158.5 ( $J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C})$  = 2.0 Hz), 168.5 ( $J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C})$  < 2 Hz; CO), 182.2 ( $J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C})$  = 28.4 Hz; Rh–C=);  $^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C,  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ):  $\delta$  = –4.0, –5.3, –5.8, –7.8, –9.2, –11.0 (überlappende Signale);  $^{103}\text{Rh-NMR}$  (15.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C,  $\Xi(^{103}\text{Rh})$  = 3.16 MHz):  $\delta$  = 1049 ± 2.
- [8] M. Kajitani, T. Suetsugu, R. Wakabayashi, A. Igarashi, T. Akiyama, A. Sugimori, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, C15–C18.
- [9] D.-H. Khim, J. Ko, K. Park, S. Cho, S. O. Kang, *Organometallics* **1999**, *18*, 2738–2740.
- [10] Kristallstrukturanalysen: Die Datensammlungen wurden mit einem Siemens-P4-Diffraktometer und  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 71.073 pm, Graphitmonochromator) bei Raumtemperatur durchgeführt. – **4**, dunkelrotes Prisma ( $0.25 \times 0.18 \times 0.12$  mm), triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a$  = 1140.2(3),  $b$  = 1523.1(2),  $c$  = 1693.8(2) pm,  $\alpha$  = 82.936(8),  $\beta$  = 81.565(9),  $\gamma$  = 89.211(9)°,  $Z$  = 4,  $\mu$  = 0.762 mm<sup>–1</sup>; 15256 Reflexe gesammelt im Bereich  $2^\circ < \theta < 27.5^\circ$ , 13255 unabhängige Reflexe, davon 9464 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma(I)$ ); Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit 648 Parametern,  $R_1$  = 0.0464,  $wR_2$  = 0.0993, Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans), min./max. Transmissionsfaktoren 0.2978/0.3301; max./min. Restelektronendichte 1.13/–0.73 e  $10^{-6}$  pm<sup>–3</sup>. – **5**, rotes Prisma ( $0.35 \times 0.18 \times 0.12$  mm), orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ;  $a$  = 1593.78(12),  $b$  = 1391.95(18),  $c$  = 2469.5(2) pm,  $Z$  = 8,  $\mu$  = 0.800 mm<sup>–1</sup>; 9501 Reflexe gesammelt im Bereich  $2^\circ < \theta < 30^\circ$ , 7982 unabhängige Reflexe, davon 5361 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma(I)$ ); Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit 316 Parametern,  $R_1$  = 0.0500,  $wR_2$  = 0.1115, Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans), min./max. Transmissionsfaktoren 0.4013/0.4468; max./min. Restelektronendichte 0.449/–2.095 e  $10^{-6}$  pm<sup>–3</sup>. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-133225 (**5**) und -133226 (**4**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] M. Herberhold, G.-X. Jin, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 873–875.
- [12] D. Sellmann, M. Geck, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3819–3828.
- [13] M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Ergebnisse. Bei der Untersuchung der Reaktion von **1** und seinem Selen-Analogen mit verschiedenen terminalen Alkinen deuten die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren und die Röntgenstrukturanalysen von Komplexen analog zu **10** und **11** (mit anderen Alkinen als **2**) auf die Präsenz einer Rh-B-Bindung (**10**) und einer B(3)-Substitution (**11**). Die Existenz solcher Komplexe wurde  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{103}\text{Rh-NMR}$ -spektroskopisch bestätigt.

## Stickstoffixierung: Reduktion von $\text{N}_2$ durch vier Metallfragmente unter Bildung eines vierkernigen Samarium-Distickstoffkomplexes\*\*

Tiffany Dubé, Sabrina Conoci, Sandro Gambarotta,\* Glenn P. A. Yap und Giuseppe Vasapollo

In der Chemie der Lanthanoiden gibt es nur wenige Beispiele für Distickstoffkomplexe, lediglich vier sind bisher beschrieben.<sup>[1, 2]</sup> Darunter sind zwei Samariumkomplexe, in denen der Stickstoff in vollkommen unterschiedlichen Reduktionszuständen vorliegt.<sup>[1]</sup> Bei dem Versuch herauszufinden, welche Rolle der Ligand bei der Stickstoffreduktion spielt, haben wir ein neues Diphenylmethyldipyrrolid-Dianion hergestellt und auf seine Fähigkeit hin untersucht, Sm<sup>II</sup>-Komplexe zu stabilisieren.<sup>[3]</sup> Im folgenden beschreiben wir das erste Beispiel, bei dem die Vierelektronenreduktion eines Stickstoffmoleküls durch kooperative Einelektronenoxidationen von vier Metallzentren erreicht wird. Nach unserer Kenntnis wurden solche Prozesse bisher nur bei Nitrogenasen beobachtet.<sup>[4]</sup>

Die Reaktion von  $[\text{SmI}_2(\text{thf})_2]$  mit einem Moläquivalent des Diphenylmethyldipyrrolid-Dianions (dipyrr; entweder als Dinatrium- oder Dikaliumsalz) führte bei Raumtemperatur unter  $\text{N}_2$  zu einer dunklen, violettbraunen Lösung aus der dunkelbraune, analytische reine Kristalle von **1** (Abbildung 1) in guter Ausbeute reproduzierbar isoliert werden konnten. Im



Unterschied zu  $[[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiBuMe}_2)_3\text{U}]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{N}_2)]^{[5]}$  oder  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{N}_2)]^{[1a]}$  und wie im Fall der Calixtetrapyrroliderivate<sup>[1b]</sup> zeigte **1** keine Anzeichen für eine reversible Koordination des Stickstoffmoleküls und blieb

[\*] Prof. S. Gambarotta, T. Dubé, Dr. G. P. A. Yap  
Department of Chemistry, University of Ottawa  
Ottawa, ON, K1N 6N5 (Kanada)  
Fax: (+1) 613-562-5170  
E-mail: sgambaro@oreo.chem.uottawa.ca  
Dr. S. Conoci, Prof. G. Vasapollo  
Department of Material Science, Faculty of Engineering  
University of Lecce (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC) und von der NATO (Reisekosten) gefördert.