

- [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, 252–257.
- [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 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 CH_2Cl_2 wurde **4** als eine tief-grüne Fraktion eluiert. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan lieferte luftstabile, dunkelrote Kristalle. Korrekte Elementaranalyse; Ausbeute 80%; Schmp. 202 °C (Zersetzung). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.83 (s, 15 H; Cp*), 3.73 (s, 6 H; MeO), 5.80 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 15.2 Hz, 2 H; =CH–B), 6.27 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 15.2 Hz, 2 H; =CH–C(O)); ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 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}B -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$): δ = –6.5 (3,6), –8.0, –8.5, –11.0 (im Verhältnis 2:2:4:2); ^{103}Rh -NMR (15.8 MHz, CDCl_3 , 20 °C, $\Xi(^{103}\text{Rh})$ = 3.16 MHz): δ = 1210 \pm 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 CH_2Cl_2 /Hexan reines **5** isoliert wurde (80%; rote Nadeln; Schmp. 187 °C (Zersetzung)). ^1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, TMS): δ = 1.68 (s, 15 H; Cp*), 3.75 (s, 3 H; MeO), 3.78 (s, 3 H; MeO); ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, TMS): δ = 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}B -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$): δ = –4.0, –5.3, –5.8, –7.8, –9.2, –11.0 (überlappende Signale); ^{103}Rh -NMR (15.8 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C, $\Xi(^{103}\text{Rh})$ = 3.16 MHz): δ = 1049 \pm 2.
- [8] M. Kajitani, T. Suetsugu, R. Wakabayashi, A. Igarashi, T. Akiyama, A. Sugimori, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, C15–C18.
- [9] D.-H. Kim, J. K. Park, S. Cho, S. O. Kang, *Organometallics* **1999**, 18, 2738–2740.
- [10] Kristallstrukturanalysen: Die Datensammlungen wurden mit einem Siemens-P4-Diffraktometer und MoK_α -Strahlung (λ = 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, α = 82.936(8), β = 81.565(9), γ = 89.211(9)°, Z = 4, μ = 0.762 mm^{-1} ; 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 (ψ -Scans), min./max. Transmissionsfaktoren 0.2978/0.3301; max./min. Restelektronendichte 1.13/–0.73 $\text{e} \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$. – **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, μ = 0.800 mm^{-1} ; 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 (ψ -Scans), min./max. Transmissionsfaktoren 0.4013/0.4468; max./min. Restelektronendichte 0.449/–2.095 $\text{e} \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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, Cam-

bridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

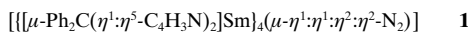
- [11] M. Herberhold, G.-X. Jin, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 873–875.
- [12] D. Sellmann, M. Geck, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3819–3828.
- [13] M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Ergebnisse. Bei der Untersuchung der Reaktion von **1** und seinem Selen-Analogen mit verschiedenen terminalen Alkinen deuten die ^{11}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 ^1H -, ^{13}C - und ^{103}Rh -NMR-spektroskopisch bestätigt.

Stickstoffixierung: Reduktion von 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.^[1,2] Darunter sind zwei Samariumkomplexe, in denen der Stickstoff in vollkommen unterschiedlichen Reduktionszuständen vorliegt.^[1] Bei dem Versuch herauszufinden, welche Rolle der Ligand bei der Stickstoffreduktion spielt, haben wir ein neues Diphenylmethylpyrrolid-Dianion hergestellt und auf seine Fähigkeit hin untersucht, Sm^{II} -Komplexe zu stabilisieren.^[3] 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.^[4]

Die Reaktion von $[\text{SmI}_2(\text{thf})_2]$ mit einem Moläquivalent des Diphenylmethyldipyrrolid-Dianions (dipyr; entweder als Dinatrium- oder Dikaliumsalz) führte bei Raumtemperatur unter 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

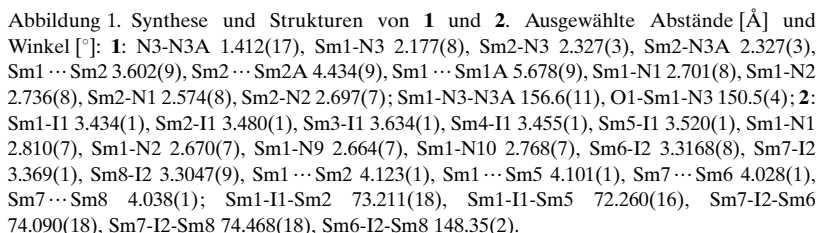


Unterschied zu $[[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSi}^t\text{BuMe}_2)_3\text{U}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-N}_2)]^{[5]}$ oder $[[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-N}_2)]^{[1a]}$ und wie im Fall der Calixtetrapyrrolderivate^[1b] zeigte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

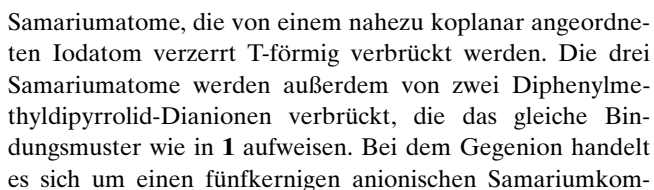
[*] Prof. S. Gambarotta, T. Dubé, Dr. G. P. A. Yap
Department of Chemistry, University of Ottawa
Ottawa, ON, K1N 6N5 (Kanada)
Fax: (+1) 613-562-5170
E-mail: sgambaro@oreo.chem.uottawa.ca

Dr. S. Conoci, Prof. G. Vasapollo
Department of Material Science, Faculty of Engineering
University of Lecce (Italien)

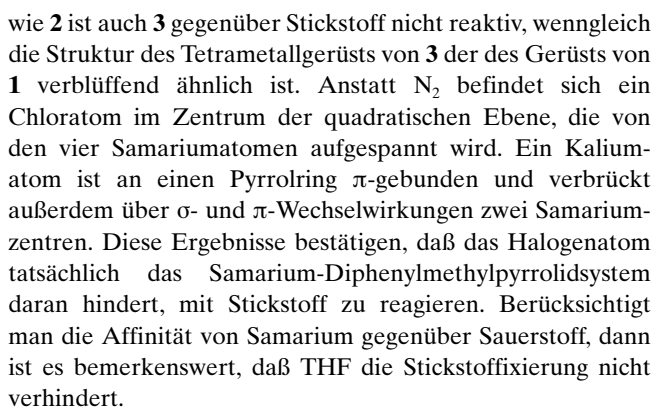
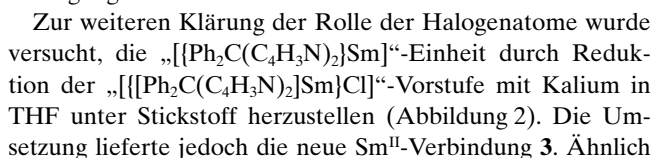
[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC) und von der NATO (Reisekosten) gefördert.



Die gleiche Reaktion unter Argon führte zu dunkelroten Kristallen einer neuen ionischen Verbindung der Formel **2** (Abbildung 1), die aus einem dreikernigen Kation und einem fünfkernigen Anion aufgebaut ist. Das Kation enthält drei



Der Komplex **2** zeigt mit gasförmigem Stickstoff weder bei langer Reaktionszeit noch unter Erwärmung merkliche Anzeichen einer Umsetzung. So kommen Fragen nach den Gründen für diesen verblüffenden Unterschied der Reaktivität auf, die entweder zur Bildung von **1** oder **2** führen. Der Komplex **2** enthält nur zweiwertige Samariumatome. Eine Formeleinheit ist formal aus sieben $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Sm}$ -Einheiten und einer SmI_2 -Einheit aufgebaut. Die Liganden sind in stabilen Clusterstrukturen um die beiden Halogenatome angeordnet. Diese sind wahrscheinlich für die fehlende Reaktivität gegenüber Stickstoffmolekülen verantwortlich. Versuche, bei der Synthese von **2** den Einbau der Iodatome durch einen Ligandenüberschuß zu vermeiden, schlugen fehl. Die Eliminierung der formalen SmI_2 -Einheit gelang schließlich durch Umsetzung von **2** mit KH . Die Farbe änderte sich dabei sofort, und H_2 wurde entsprechend Gleichung (1) freigesetzt.



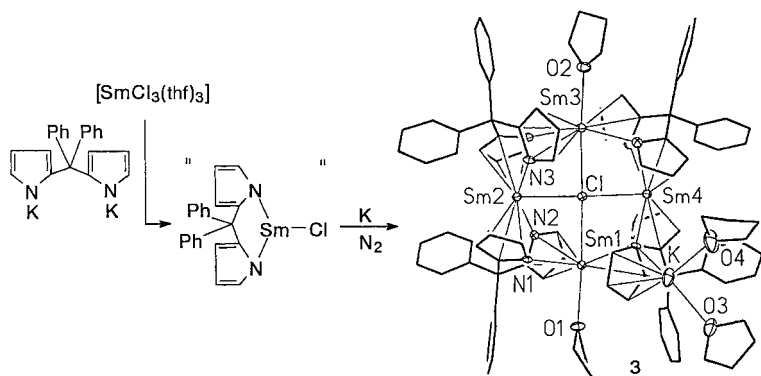


Abbildung 2. Synthese und Struktur von **3**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Sm1–Cl 3.045(2), Sm2–Cl 2.847(2), Sm3–Cl 3.042(2), Sm4–Cl 2.845(2), Sm1–N1 2.726(6), Sm1–N2 2.849(6), Sm1–N7 3.040(8), Sm1–N8 2.712(7), Sm1...Sm2 4.136(2), Sm1...Sm4 4.240(2), Sm1...Sm3 6.087(2), Sm2...Sm4 5.689(2); Sm1–Cl–Sm2 89.10(6), Sm1–Cl–Sm3 178.30(8), Sm1–Cl–Sm4 92.03(6), Sm2–Cl–Sm4 176.69(9), O1–Sm1–Cl 168.53(13).

Experimentelles

1: Methode A: Eine Lösung von Kaliumdiphenylmethylpyrrolid (1.3 g, 3.4 mmol) in THF (100 mL) wurde unter N₂ mit [SmI₂(thf)₂] (1.8 g, 3.4 mmol) umgesetzt. Die Farbe schlug unmittelbar nach Dunkelviolettbraun um. Nach 12 h Rühren wurde die Lösung filtriert, um eine kleine Menge unlöslichen Materials abzutrennen. Das Filtrat wurde auf 50 mL eingengt und mit Toluol (50 mL) überschichtet. Die Mischung ließ man 24 h bei Raumtemperatur stehen, wobei sich große, rotbraune Kristalle von **1** (1.3 g, 0.66 mmol, 78 %) abschieden. Elementaranalyse (%): ber. für Sm₄C₉₂H₈₀O₂N₁₀: C 56.40, H 4.12, N 7.15; gef.: C 56.35, H 4.08, N 7.09; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3048 w, 1597 w, 1491 m, 1464 s, 1417 w, 1377 s, 1261 w, 1182 w, 1147 m, 1078 w, 1043 s, 985 w, 874 w, 798 m, 785 m, 756 s, 740 s, 696 s, 658 w, 640 m cm⁻¹; μ_{eff} = 6.55 μ_{B} pro Formeleinheit.

Methode B: Eine Lösung von **2** (0.7 g, 0.25 mmol) in THF (50 mL) wurde unter N₂ mit KH (0.050 g, 1.2 mmol) umgesetzt. Bei der heftigen Reaktion traten Gasentwicklung und ein unmittelbarer Farbumschlag nach Violettbraun auf. Die Lösung wurde noch 30 min gerührt, und anschließend wurde eine kleine Menge unlöslichen Materials abfiltriert. Nach Überschichtung mit Toluol wurden nach 3 d bei Raumtemperatur Kristalle von **1** (Ausbeute: 76 %) erhalten.

2: Eine Lösung von Diphenylmethylpyrrolid (1.0 g, 3.4 mmol) in THF (100 mL) wurde mit KH (0.3 g, 6.7 mmol) 30 min bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Die nachfolgende Zugabe von [SmI₂(thf)₂] (1.8 g, 3.4 mmol) führte unmittelbar zu einem Farbwechsel nach Dunkelbraun. Es wurde ca. 14 h gerührt, und danach wurde die Lösung zur Abtrennung einer kleinen Menge dunklen, unlöslichen Materials filtriert. Die Lösung wurde auf 50 mL eingengt und mit Toluol (25 mL) überschichtet. Nach 24 h bei Raumtemperatur konnten große, dunkelrote Kristalle von **2** (1.0 g, 0.22 mmol, 53 % bezogen auf Sm) isoliert werden. Elementaranalyse (%): ber. für Sm₈N₁₄O₇C_{206.5}H_{205.5}: C 59.07, H 4.93, N 4.67; gef.: C 58.88, H 4.81, N 4.59; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3049 w, 1595 w, 1489 m, 1464 s, 1419 w, 1377 s, 1263 w, 1234 w, 1184 w, 1151 m, 1076 m, 1038 s, 980 w, 964 w, 926 w, 891 m, 848 m, 789 m, 748 s, 704 s, 658 w, 634 m cm⁻¹; μ_{eff} = 9.14 μ_{B} pro Formeleinheit.

3: Eine Lösung von Diphenylmethylpyrrolid (1.1 g, 3.7 mmol) in THF (100 mL) wurde mit KH (0.3 g, 7.5 mmol) umgesetzt. Die Lösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, bis das KH vollständig verbraucht war. Die nachfolgende Zugabe von [SmCl₃(thf)₃] (1.7 g, 3.7 mmol) führte zur Bildung einer gelben Suspension, die 1 h gerührt wurde. Danach wurden Kaliummetall (0.15 g, 3.8 mmol) sowie eine katalytische Menge Naphthalin (0.01 g, 78 μ mol) zugegeben. Innerhalb von Minuten begann sich die Farbe nach Rötlichbraun zu vertiefen. Nach 4 h war die gesamte Menge Kalium verbraucht. Die Lösung wurde dann filtriert, um eine kleine Menge unlöslichen Materials abzutrennen. Das dunkelbraune Filtrat wurde auf 50 mL eingengt und mit Toluol (30 mL) überschichtet. Nach 2 d Stehen bei Raumtemperatur wurden große, dunkelbraune Kristalle von **3** (1.2 g, 0.5 mmol, 58 %) isoliert. Elementaranalyse (%): ber. für C₁₀₄H₁₀₄N₈O₃KClSm₄: C 56.21, H 4.72, N 5.04; gef.: C 56.11, H 4.66, N 4.97; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3050 w, 1597 w, 1493 m, 1464 s, 1415 w, 1377 s, 1261 m,

1236 w, 1182 w, 1151 m, 1091 m, 1078 m, 1039 s, 980 w, 924 w, 879 w, 849 m, 795 m, 760 s, 700 s, 660 m, 636 m cm⁻¹; μ_{eff} = 7.02 μ_{B} pro Tetramer.

Kristallstrukturdaten von **1**: Sm₄C₉₂H₈₀O₂N₁₀, M_r = 1059.32, monoklin, Raumgruppe *C2/m*, a = 21.542(6), b = 19.232(6), c = 12.437(3) Å, β = 116.96(3)°, V = 4593(2) Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.405 Mg m⁻³; Absorptionskoeffizient 2.567 mm⁻¹, $F(000)$ = 1900, 17557 gesammelte Reflexe, 5668 unabhängige Reflexe, GOF = 1.007, R = 0.0546, wR^2 = 0.1696.

Kristallstrukturdaten von **2**: Sm₈N₁₄O₇C_{206.5}H_{205.5}, M_r = 4451.95, monoklin, Raumgruppe *P2(1)/c*, a = 18.186(2), b = 23.349(2), c = 43.492(4) Å, β = 90.169(2)°, V = 18467(3) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.601 Mg m⁻³; Absorptionskoeffizient 2.895 mm⁻¹, $F(000)$ = 8802, 145877 gesammelte Reflexe, 44562 unabhängige Reflexe, GOF = 1.018, R = 0.0553, wR^2 = 0.1086.

Kristallstrukturdaten von **3**: C₁₀₄H₁₀₄N₈O₃KClSm₄, M_r = 2221.90, triklin, Raumgruppe *P1*, a = 13.462(1), b = 17.534(2), c = 20.970(2) Å, α = 110.006(1), β = 100.343(2), γ = 90.421(1)°, V = 4562.8(7) Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.617 Mg m⁻³; Absorptionskoeffizient 2.670 mm⁻¹, $F(000)$ = 2216, 35786 gesammelte Reflexe, 11862 unabhängige Reflexe, GOF = 1.047, R = 0.0385, wR^2 = 0.1010.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-117425 (**1**), CCDC-117426 (**2**) und CCDC-117427 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 1. April,

veränderte Fassung am 14. Juni 1999 [Z13237]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3657–3659

Stichwörter: N-Liganden • N₂-Komplexe • Samarium • Stickstoff-Fixierung

- [1] a) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6877; b) J. Jubb, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4477.
- [2] E. Campazzi, E. Solari, C. Floriani, R. Scopelliti, *Chem. Commun.* **1998**, 2603.
- [3] Der Ligand wurde nach einer bekannten Vorschrift hergestellt, siehe beispielsweise: a) D. Dolphin, B. Y. Liu, C. Brückner, *Chem. Commun.* **1996**, 2141, zit. Lit.; b) C. H. Lee, S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, 50, 11427.
- [4] Siehe beispielsweise: a) J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2965; b) B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2983; c) R. R. Eady, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3013.
- [5] P. Roussel, P. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1070.
- [6] Entsprechend stimmen die Sm–N(pyrro)- und Sm–C(pyrro)-Abstände gut mit denen von [(cot)Sm(pyrro)](thf) (cot = Cyclooctatetraen) überein: H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, J. Winterfeld, R. Weimann, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 287.