

- [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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /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 Entfernen des Lösungsmittels blieb ein roter Rückstand, aus dem durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /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,  $R1$  = 0.0464,  $wR2$  = 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,  $R1$  = 0.0500,  $wR2$  = 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 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, 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,  $\text{Sm}^{II}$ -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 (dipyr; 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  $[[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiBuMe}_2)_3\text{U}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-N}_2)]^{[5]}$  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 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.

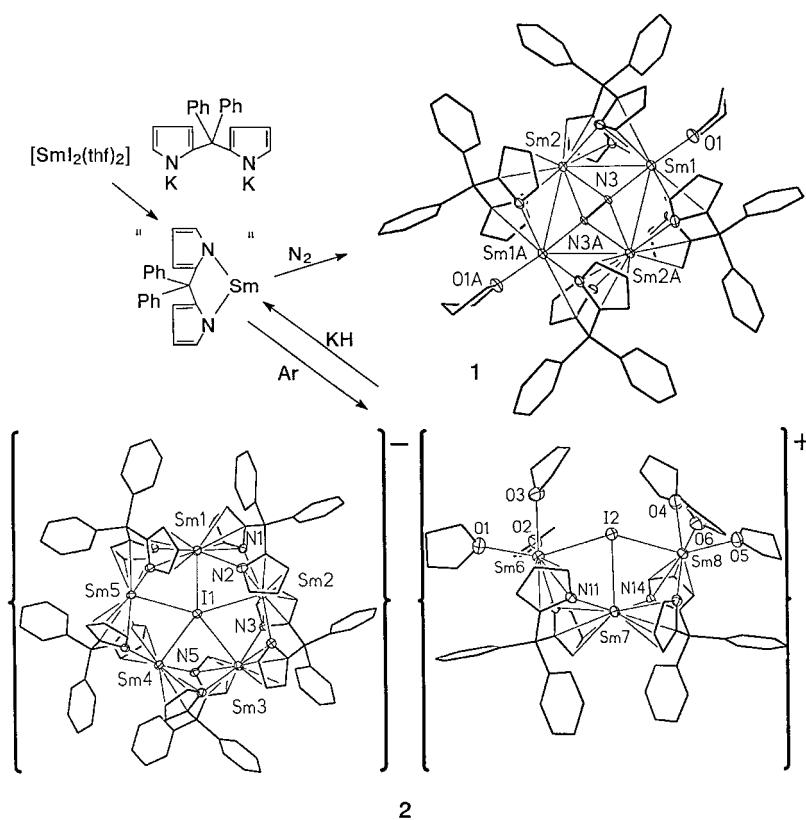
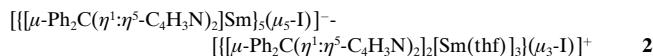


Abbildung 1. Synthese und Strukturen von **1** und **2**. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: **1**: N3-N3A 1.412(17), Sm1-N3 2.177(8), Sm2-N3 2.327(3), Sm2-N3A 2.327(3), Sm1 ... Sm2 3.602(9), Sm2 ... Sm2A 4.434(9), Sm1 ... Sm1A 5.678(9), Sm1-N1 2.701(8), Sm1-N2 2.736(8), Sm2-N1 2.574(8), Sm2-N2 2.697(7); Sm1-N3-N3A 156.6(11), O1-Sm1-N3 150.5(4); **2**: Sm1-I1 3.434(1), Sm2-I1 3.480(1), Sm3-I1 3.634(1), Sm4-I1 3.455(1), Sm5-I1 3.520(1), Sm1-N1 2.810(7), Sm1-N2 2.670(7), Sm1-N9 2.664(7), Sm1-N10 2.768(7), Sm6-I2 3.3168(8), Sm7-I2 3.369(1), Sm8-I2 3.3047(9), Sm1 ... Sm2 4.123(1), Sm1 ... Sm5 4.101(1), Sm7 ... Sm6 4.028(1), Sm7 ... Sm8 4.038(1); Sm1-I1-Sm2 73.211(18), Sm1-I1-Sm5 72.260(16), Sm7-I2-Sm6 74.090(18), Sm7-I2-Sm8 74.468(18), Sm6-I2-Sm8 148.35(2).

selbst unter längerer thermischer Belastung oder bei längerer Zeit im Vakuum unverändert.

Die Kristallstrukturanalyse ergab, daß im Komplex ein Molekül Stickstoff vorliegt, das von vier  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})_2]\text{Sm}$ -Einheiten koordiniert wird. Die vier Metallatome bilden eine leicht verzerrte Raute, in deren Zentrum sich das Stickstoffmolekül befindet, das *side-on* an zwei Metallatome und *end-on* an die anderen beiden Metallatome koordiniert ist. Der N-N-Abstand und die Tatsache, daß bei der Zersetzung mit trockenem HCl-Gas kein  $\text{N}_2$  freigesetzt wird, deuten darauf hin, daß formal dreiwertiges Samarium vorliegt.<sup>[6]</sup>

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



Samariumatome, die von einem nahezu koplanar angeordneten Iodatom verzerrt T-förmig verbrückt werden. Die drei Samariumatome werden außerdem von zwei Diphenylmethyldipyrrolid-Dianionen verbrückt, die das gleiche Bindungsmuster wie in **1** aufweisen. Bei dem Gegenion handelt es sich um einen fünfkernigen anionischen Samariumkom-

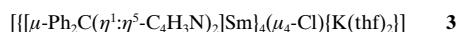
plex, bei dem die fünf Samariumatome pentagonal um ein zentrales, koplanares Iodatom angeordnet sind. Die fünf Diphenylmethyldipyrrolid-Dianionen gehen die üblichen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bindungsmuster ein, wobei jeder Ligand zwei Samariumzentren verbrückt.

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  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})_2]\text{Sm}$ -Einheiten und einer  $\text{SmI}_2$ -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 Ligandenüberschüß zu vermeiden, schlugen fehl. Die Eliminierung der formalen  $\text{SmI}_2$ -Einheit gelang schließlich durch Umsetzung von **2** mit KH. Die Farbe änderte sich dabei sofort, und  $\text{H}_2$  wurde entsprechend Gleichung (1) freigesetzt.



Bei der Reaktion wurde **1** in guter Ausbeute gebildet, was darauf hinweist, daß die Halogeneliminierung aus **2** zur Dissoziation der Clusterstruktur in „ $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})_2]\text{Sm}$ “-Fragmente führt, die dann für die Reaktion mit den Stickstoffmolekülen zur Verfügung stehen.

Zur weiteren Klärung der Rolle der Halogenatome wurde versucht, die „ $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})_2]\text{Sm}$ “-Einheit durch Reduktion der „ $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})_2]\text{SmCl}$ “-Vorstufe mit Kalium in THF unter Stickstoff herzustellen (Abbildung 2). Die Umsetzung lieferte jedoch die neue  $\text{Sm}^{II}$ -Verbindung **3**. Ähnlich



wie **2** ist auch **3** gegenüber Stickstoff nicht reaktiv, wenngleich die Struktur des Tetrametallgerüsts von **3** der des Gerüsts von **1** verblüffend ähnlich ist. Anstatt  $\text{N}_2$  befindet sich ein Chloratom im Zentrum der quadratischen Ebene, die von den vier Samariumatomen aufgespannt wird. Ein Kaliumatom ist an einen Pyrrolring  $\pi$ -gebunden und verbrückt außerdem über  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkungen zwei Samariumzentren. Diese Ergebnisse bestätigen, daß das Halogenatom tatsächlich das Samarium-Diphenylmethyldipyrrolidensystem daran hindert, mit Stickstoff zu reagieren. Berücksichtigt man die Affinität von Samarium gegenüber Sauerstoff, dann ist es bemerkenswert, daß THF die Stickstofffixierung nicht verhindert.

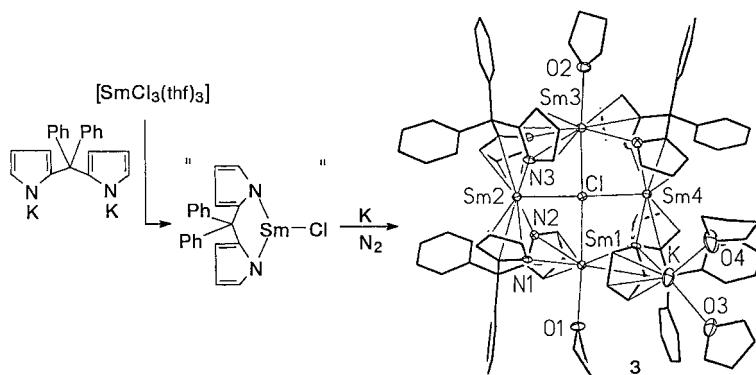


Abbildung 2. Synthese und Struktur von **3**. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Sm1-Cl 3.045(2), Sm2-Cl 2.847(2), Sm3-Cl 3.042(2), Sm4-Cl 2.845(2), Sm1-N1 2.726(6), Sm1-N2 2.849(6), Sm1-N7 3.040(8), Sm1-N8 2.712(7), Sm1 ... Sm2 4.136(2), Sm1 ... Sm4 4.240(2), Sm1 ... Sm3 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 Kaliumdiphenylmethyldipyrrolid (1.3 g, 3.4 mmol) in THF (100 mL) wurde unter  $\text{N}_2$  mit  $[\text{SmI}_2(\text{thf})_3]$  (1.8 g, 3.4 mmol) umgesetzt. Die Farbe schlug unmittelbar nach Dunkelviolettblau um. Nach 12 h Röhren wurde die Lösung filtriert, um eine kleine Menge unlöslichen Materials abzutrennen. Das Filtrat wurde auf 50 mL eingeengt 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  $\text{Sm}_4\text{C}_{92}\text{H}_{80}\text{O}_2\text{N}_{10}$ : 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  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\mu_{\text{eff}} = 6.55 \mu_{\text{B}}$  pro Formeleinheit.

Methode B: Eine Lösung von **2** (0.7 g, 0.25 mmol) in THF (50 mL) wurde unter  $\text{N}_2$  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 Diphenylmethyldipyrrolid (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  $[\text{SmI}_2(\text{thf})_3]$  (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 eingeengt 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  $\text{Sm}_3\text{N}_{14}\text{O}_7\text{C}_{206.5}\text{H}_{205.5}$ : 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  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\mu_{\text{eff}} = 9.14 \mu_{\text{B}}$  pro Formeleinheit.

**3:** Eine Lösung von Diphenylmethyldipyrrolid (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  $[\text{SmCl}_3(\text{thf})_3]$  (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  $\mu\text{mol}$ ) 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 eingeengt 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  $\text{C}_{104}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{O}_5\text{KClSm}_4$ : 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  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\mu_{\text{eff}} = 7.02 \mu_{\text{B}}$  pro Tetramer.

Kristallstrukturdaten von **1**:  $\text{Sm}_4\text{C}_{92}\text{H}_{80}\text{O}_2\text{N}_{10}$ ,  $M_r = 1059.32$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/m$ ,  $a = 21.542(6)$ ,  $b = 19.232(6)$ ,  $c = 12.437(3) \text{\AA}$ ,  $\beta = 116.96(3)^\circ$ ,  $V = 4593(2) \text{\AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.405 \text{ Mg m}^{-3}$ ; 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**:  $\text{Sm}_3\text{N}_{14}\text{O}_7\text{C}_{206.5}\text{H}_{205.5}$ ,  $M_r = 4451.95$ , monoklin, Raumgruppe  $P2(1)/c$ ,  $a = 18.186(2)$ ,  $b = 23.349(2)$ ,  $c = 43.492(4) \text{\AA}$ ,  $\beta = 90.169(2)^\circ$ ,  $V = 18467(3) \text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.601 \text{ Mg m}^{-3}$ ; 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**:  $\text{C}_{104}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{O}_5\text{KClSm}_4$ ,  $M_r = 2221.90$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 13.462(1)$ ,  $b = 17.534(2)$ ,  $c = 20.970(2) \text{\AA}$ ,  $\alpha = 110.006(1)$ ,  $\beta = 100.343(2)$ ,  $\gamma = 90.421(1)^\circ$ ,  $V = 4562.8(7) \text{\AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.617 \text{ Mg m}^{-3}$ ; 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 Strukturfaktoren) 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).

Ein eingegangen am 1. April,  
veränderte Fassung am 14. Juni 1999 [Z1323]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3657–3659

**Stichwörter:** N-Liganden •  $\text{N}_2$ -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(pyrr)- und Sm-C(pyrr)-Abstände gut mit denen von  $[(\text{cot})\text{Sm}(\text{pyrr})(\text{thf})]$  ( $\text{cot} = \text{Cyclooctatetraen}$ ) überein: H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, J. Winterfeld, R. Weimann, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 287.