

- [9] a) Y. Takeuchi, A. Satoh, T. Suzuki, A. Kameda, M. Dohrin, T. Satoh, T. Koizumi, K. L. Kirk, *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, *45*, 1085–1088; b) siehe auch: Z. Liu, N. Shibata, Y. Takeuchi, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7583–7587, zit. Lit.
- [10] N. Shibata, E. Suzuki, Y. Takeuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10728–10729.
- [11] R. E. Banks, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *87*, 1–17.
- [12] D. Cahard, C. Audouard, J.-C. Plaquevent, N. Roques, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3699–3701.
- [13] Für die erstmalige Isolierung eines Fluorammoniumsalzes von Chinuclidin: M. Abdul-Ghani, R. E. Banks, M. K. Besheesh, I. Sharif, R. G. Syvret, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *73*, 255–257.
- [14] Lectka et al. haben kürzlich eine beeindruckende asymmetrische α -Chlorierung (bis zu 99% ee) beschrieben, wobei der stereoselektive Schritt in Gegenwart lediglich einer katalytischen Menge an Cinchonaalkaloiden verläuft: H. Wack, A. E. Taggi, A. M. Hafez, W. J. Drury III, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1531–1532.
- [15] a) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**; b) *Transition Metals for Organic Synthesis* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; c) *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), 2nd ed., Wiley-VCH, New York, **2000**; d) *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**.
- [16] S. Bruns, G. Haufe, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *104*, 247–254.
- [17] a) E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421–431; b) R. G. Konsler, J. Karl, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10780–10781; c) Epoxidringöffnungen mit anderen Halogenide gelingen ebenfalls nur mit geringen Enantioselektivitäten (Lit. [17a]).
- [18] a) Die Bildung von konkurrierenden Nucleophilen könnte durch Einsatz fluorierter chiraler Lewis-Säure-Katalysatoren vermieden werden; b) B. L. Pagenkopf, E. N. Carreira, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3437–3442.
- [19] L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4530–4533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4359–4362.
- [20] TADDOL ist die Bezeichnung für 2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol-Verbindungen.
- [21] a) S. Shambayati, S. L. Schreiber, J. A. Ragau, R. F. Standaert in *Strategies and Tactics in Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: T. Lindberg), Academic Press, San Diego, **1991**, S. 417–461; b) *Lewis Acids in Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [22] Analoge Chlorierungen und Bromierungen sind ebenfalls beschrieben worden: L. Hintermann, A. Togni, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 2425–2435.
- [23] Für eine komplementäre Sequenz mittels enantioselektiver Enolisierung durch eine chirale Amidbase und nachfolgende Fluorierung mit achiralem **4**: A. Armstrong, B. R. Hayter, *Chem. Commun.* **1998**, 621–622.

Vielseitige Skorpionate – neue Möglichkeiten in der Koordinationschemie der Polypyrazolylborat-Liganden

Frank T. Edelmann*

Zu den Arbeitspferden in der Komplexchemie gehören seit über 30 Jahren die Polypyrazolylborat-Liganden (Skorpionate).^[1] Untrennbar mit dem Namen Trofimenko verbunden, gehören diese Anionen zu den am häufigsten verwendeten Komplexliganden.^[2,3] Dies gilt sowohl für verschiedene Hauptgruppenelemente, als auch für zahlreiche Übergangsmetalle sowie Lanthanoide und Actinoide. Geschätzt wird an diesen Liganden ihre Zuverlässigkeit und Berechenbarkeit als Zuschauerliganden („spectator ligands“), die üblicherweise nicht in das Reaktionsgeschehen am Metallzentrum eingreifen. Tris(pyrazolyl)borate (Tp) koordinieren in der Regel dreizähnig über drei Stickstoffatome der Pyrazolringe (κ^3N,N',N'') und schirmen so das Metallzentrum sterisch effizient ab.^[3,4] Dies lässt sich durch geeignete Substituenten (z.B. Me, CF₃, tBu, Ph) insbesondere in 3-Position der Pyrazolylringe weitgehend variieren. Kegelwinkel von weit über 180° können mit solchen raumerfüllenden Skorpionatliganden erzielt werden, was beispielsweise für die Realisierung ungewöhnlicher Bindungsverhältnisse genutzt wurde (z.B. monomere Zinkhydroxide).^[3] Neben der sehr häufigen

κ^3N,N',N'' -Koordination gibt es noch die dreizähnige κ^3N,N,B -H^{-[5]} und die zweizähnige κ^2N,N' -Variante.^[6] Höhere Haptizitäten konnten bisher nur erzielt werden, wenn die 3-Substituenten an den Pyrazolringen zusätzliche Donoratome enthielten. So ist der Ligand Tp^{Py} mit seinen drei Pyridylsubstituenten potentiell sechszählig.^[7] Aufgrund der identischen Ladung, der facialen Koordination und der Tatsache, dass beide formal als Sechselektronendonoren fungieren können, werden die Tp-Anionen oft mit den Cyclopentadienyl-Liganden verglichen.^[3]

Mehrere Arbeiten in jüngster Zeit haben gezeigt, dass Tris(pyrazolyl)borat-Liganden über weitaus vielfältigere Koordinationsmöglichkeiten verfügen, als bislang bekannt war. Neben neuen Erkenntnissen zu den elektronischen Eigenschaften der Skorpionate wurden bislang unbekannte Koordinationsweisen und Reaktionsmuster entdeckt. Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Synthese neuartiger Ligandentypen.

1. Elektronische Effekte

Hinsichtlich seiner Raumerfüllung gilt das Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat-Anion (Tp^{Me₂})⁻ als sterisches Äquivalent zum Pentamethylcyclopentadienyl(Cp^{*})-Liganden.^[3d] Widersprüchliche Angaben finden sich dagegen in der

[*] Prof. F. T. Edelmann
Chemisches Institut der Otto-von-Guericke-Universität
Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg (Deutschland)
Fax: (+49)391-6712933
E-mail: frank.edelmann@vst.uni-magdeburg.de

Literatur zu den elektronischen Eigenschaften von Hydrotris(pyrazolyl)borat (Tp) und Tp^{Me_2} im Vergleich mit C_5H_5 (Cp) und C_5Me_5 (Cp^*).^[8] Nach der vorherrschenden Lehrmeinung sind die Liganden Tp und Tp^{Me_2} stärkere Elektronendonoren als Cp oder Cp^* . In einer Studie über C-H-Aktivierungen mit $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Ir}]$ -Komplexen konnten Bergman et al. nun den entgegengesetzten Effekt nachweisen, dass also die Tp^{Me_2} -Derivate *elektronenärmer* sind als die entsprechenden $[\text{Cp}^*\text{Ir}]$ -Komplexe.^[9] Ausgangspunkt für diese Untersuchung war die bekannte Tatsache, dass die Iridium(III)-Komplexe $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{Me})][\text{OTf}]$ **1** ($\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$) und $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{IrMe}(\text{ClCH}_2\text{Cl})][\text{BAr}_f]$ **2** ($\text{BAr}_f = \text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$) unter extrem milden Bedingungen C-H-Bindungen in einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen spalten können.^[10] Auf der Suche nach robusten Liganden für die Stabilisierung der reaktiven kationischen 16e-Iridium(III)-Spezies wurde als erste Zielverbindung das Triflat **3** (siehe Schema 1) synthetisiert.

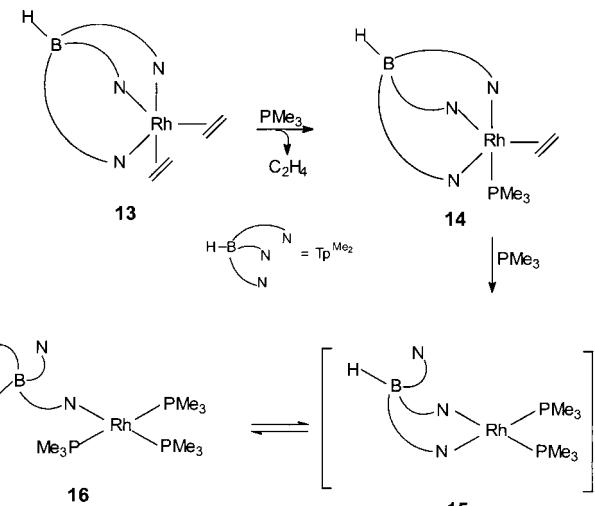
Der besagte elektronische Effekt des Tp^{Me_2} -Liganden zeigte sich schon darin, dass die Ir-O-Bindung in **3** mit 212.8(5) pm kürzer ist als im Cp^* -Derivat **1** (221.6(10) pm).^[10] Damit im Einklang steht der Befund, dass $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{H})_2]$ **4** mit $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{H})_2\text{H}][\text{OTf}]$ **5** quantitativ zu $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{H})_3][\text{OTf}]$ **6** und $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{H})_2]$ **7** reagiert. Das Gleichgewicht liegt also weitgehend auf der Seite des protonierten Cp^* -Komplexes, der somit stärker basisch ist. Eine weitere Bestätigung liefert ein Vergleich der CO-Streckschwingungen in den IR-Spektren der von Graham et al. beschriebenen Komplexe $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Ir}(\text{CO})_2]$ **8** (2039, 1960 cm^{-1})^[6a] und $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$ **9** (2020, 1953 cm^{-1}).^[11] Auch hier zeigt sich ganz klar, dass in der Tp^{Me_2} -Verbindung das *elektronenärmer* Metallzentrum vorliegt.

Hinsichtlich der C-H-Aktivierung mit $[\text{Cp}^*\text{Ir}]$ -Komplexen kann die Reaktivität durch Überführung von $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{Me})][\text{OTf}]$ **1** in den kationischen Komplex $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{IrMe}(\text{ClCH}_2\text{Cl})][\text{BAr}_f]$ **2** noch erheblich gesteigert werden.^[10b] Überraschenderweise lieferte die analoge Umsetzung von **3** mit NaBAr_f in CH_2Cl_2 unter Stickstoff den kationischen Distickstoffkomplex **10**· N_2 (Schema 1), der als erste Verbindung dieser Art strukturell charakterisiert werden konnte. In Abwesenheit von Stickstoff lässt sich der thermisch sehr labile

CH_2Cl_2 -Komplex **10**· CH_2Cl_2 isolieren. In Stickstoffatmosphäre wird sofort **10**· N_2 zurückgebildet. Durch Donorliganden wie CO oder MeCN werden sowohl N_2 als auch CH_2Cl_2 rasch und quantitativ unter Bildung der kationischen Komplexe **11** verdrängt. Benzol reagiert mit **10**· N_2 schon bei Raumtemperatur, wobei neben Methan der Phenyliridiumkomplex **12** entsteht.^[9]

2. Neuartige Koordinationsweisen

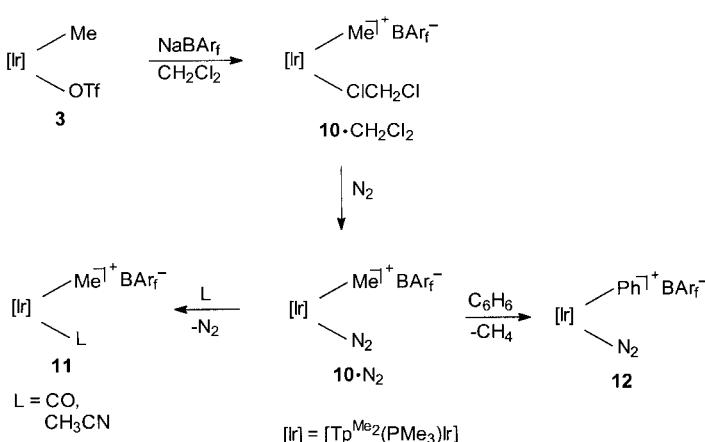
Verschiedene Autoren haben in jüngster Zeit über neue Koordinationsformen von Tris(pyrazolylborat)-Anionen berichtet. Sowohl ungewöhnlich niedrige (κ^1 , „ κ^0 “) als auch hohe Haptizitäten (κ^5) konnten erstmals realisiert oder eindeutig nachgewiesen werden. Interessant ist auch hier ein Vergleich mit den entsprechenden Cyclopentadienylkomplexen. Unterschiedliche Koordinationsweisen sind für Cyclopentadienylkomplexe gut dokumentiert.^[12] Als instruktives Beispiel sei die Reaktion von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{Me})(\text{PMe}_3)]$ mit PMe_3 genannt, bei der Produkte mit η^5 -, η^3 - und $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ -Koordination und sogar ionische „ $\eta^0\text{-C}_5\text{H}_5^-$ -Derivate nachgewiesen wurden.^[13] Ähnliche Haptizitätsänderungen bei Pyrazolylboraten konnten Paneque, Monge, Carmona et al. kürzlich in einem Rhodiumsystem realisieren und dabei erstmals einen ionischen Komplex mit „nacktem“ $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{-}, \text{„}\kappa^0\text{“-Liganden nachweisen.}$ ^[14] Im Rahmen dieser Untersuchung gelang es, $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{-}\kappa^3\text{N}^-$, $-\kappa^2\text{N}^-$, $-\kappa^1\text{N}^-$ und $-\kappa^0\text{N}^-$ -Komplexe ineinander umzuwandeln. Die Reaktion von $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ **13** oder $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$ **14** mit PMe_3 im Überschuss (5–6 Äquivalente, 20 °C) lieferte gemäß Schema 2 als stabiles Endprodukt den Tris(phosphan)-



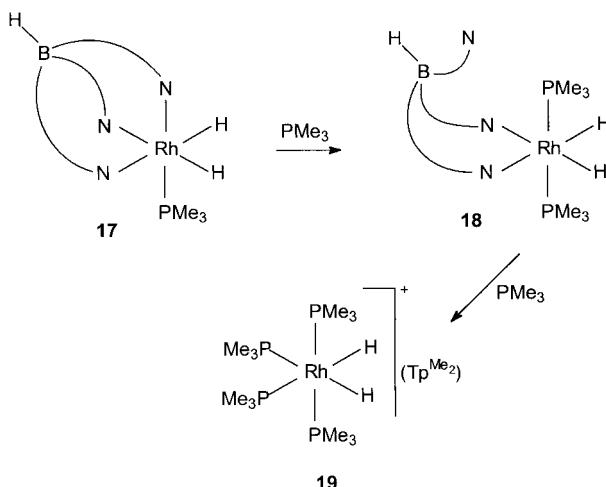
Schema 2. Bildung des Tris(phosphan)ruthenium(I)-Komplexes **16** mit $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{-}\kappa^1\text{N}$ -Koordination.^[14]

Komplex **16**. Unter veränderten Reaktionsbedingungen ließ sich auch das Bis(phosphan)-Intermediat **15** isolieren, wenn auch nicht in analysenreiner Form.

Der recht große $\text{Rh} \cdots \text{H(B)}$ -Abstand in **16** von 259(4) pm steht im Einklang mit dem Vorliegen einer $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{-}\kappa^1\text{N}$ -Koordination.^[14] Das interessanteste Ergebnis lieferte die in Schema 3 gezeigte Reaktionsfolge. Erhitzen des Dihydrido-



Schema 1. Synthese und Reaktivität der kationischen $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Ir}^{\text{III}}]$ -Komplexe **10**· CH_2Cl_2 und **10**· N_2 .^[9]

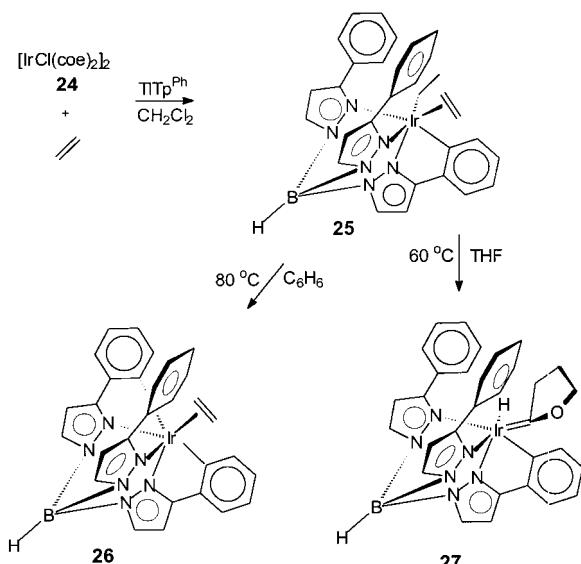


Schema 3. Synthese der salzartigen Verbindung **19** mit „nacktem“ Tris(pyrazolyl)borat-Ion (Tp^{-}, κ^0).^[14]

komplexe $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2-\kappa^3N})\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)]$ **17** in Gegenwart von PMe₃ führte über den isolierbaren Bis(phosphan)-Tp^{Me₂-κ²N}-Komplex **18** zur ungewöhnlichen ionischen Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_4][\text{Tp}^{\text{Me}_2}]$ **19**, die alternativ auch durch Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ **20** mit KTp^{Me₂} zugänglich ist.

Eine Kristallstrukturanalyse des analogen Komplexes $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_4][\text{Tp}]$ **21** bestätigte das Vorliegen der ersten salzartigen Verbindung mit „nackten“ Tris(pyrazolyl)borat-Anionen (Tp^{-}, κ^0). Es besteht keinerlei bindende Wechselwirkung zwischen dem Rh^{III}-Zentrum und dem Tp⁻-Ion. Die in dieser Untersuchung erstmals realisierte, schrittweise Haptizitätsänderung von Pyrazolylborat-Liganden von κ^3 nach „ κ^0 “ könnte insbesondere für katalytische Anwendungen von Tp-Metallkomplexen von Bedeutung sein. Als weitere Neuheit bei den Koordinationsweisen von Skorpionatliganden mit niedriger Haptizität sei an dieser Stelle noch die κ^2N,B -H-Koordination mit agostischer B-(μ -H)-Metall-Wechselwirkung genannt, für die in jüngster Zeit zwei Beispiele bekannt wurden: $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2,4-\text{Cl}-\kappa^2N,B-H})\text{Rh}(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_2]$ **22**^[15] und $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2-\kappa^2N,B-H})\text{Rh}(\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3)]$ **23**.^[16] Bei **23** handelt es sich nach Untersuchungen von Herberhold et al. um einen Rhodium(I)-Komplex des raumerfüllenden Tris(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans, in dem die Tp^{Me₂-κ²N,B-H}-Koordination mit nichtlinearer B-(μ -H)-Rh-Brücke röntgenographisch eindeutig belegt werden konnte.^[16]

Höhere Haptizitäten als κ^4 waren für Tp^R-Liganden bisher unbekannt, wenn R kein Heteroatom enthielt. Slagovc und Carmona et al. berichteten kürzlich erstmals über die ungewöhnliche κ^5 -Koordination von Hydrotris(3-phenylpyrazolyl)borat(Tp^{Ph})-Liganden.^[17] Die Reaktion von $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ ($\text{coe} = \text{Cycloocten}$) mit Ethylen und TITp^{Ph} in CH₂Cl₂ lieferte zunächst den cyclometallierten Komplex $[(\text{Tp}^{\text{Ph}-\kappa^4N,N,N,C^{\text{Ph}}})\text{Ir}(\text{Et})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **25** (Schema 4). Durch längeres Erhitzen (17 h) in Benzol unter Rückfluss ließ sich **25** in die neuartige biscyclometallierte Spezies $[(\text{Tp}^{\text{Ph}-\kappa^5N,N,N,C^{\text{Ph}},C^{\text{Ph}}})\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **26** umwandeln, die bei dieser Reaktion als einziges Produkt entsteht. In dieser Verbindung ist zum ersten Mal die κ^5 -Koordination eines Skorpionatliganden realisiert, der keine Donoratome in den Substituenten an den Pyrazolylringen enthält. Wird die gleiche Thermolyse-



Schema 4. Synthese der cyclometallierten Komplexe $[(\text{Tp}^{\text{Ph}-\kappa^4N,N,N,C^{\text{Ph}}})\text{Ir}(\text{Et})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **25** und $[(\text{Tp}^{\text{Ph}-\kappa^5N,N,N,C^{\text{Ph}},C^{\text{Ph}}})\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **26**.^[17]

reaktion in siedendem THF durchgeführt, so entsteht als einziges Produkt der Fischer-Carbenkomplex **27**.

Ein weiterer ganz neuer Aspekt in der Koordinationschemie der Skorpionatliganden ist die η^5 -Koordination eines Pyrazolrings. Trotz der schon erwähnten formalen Ähnlichkeiten mit dem Cyclopentadienyl-Liganden^[3] konnte eine π -Wechselwirkung zwischen einem Pyrazolylborat-Liganden und einem Metallzentrum bisher nicht nachgewiesen werden. Einen ersten Erfolg auf diesem Gebiet konnten kürzlich Gorun et al. verbuchen.^[18] Unerwartet fiel bei der Reaktion von CuCl mit KTp^{CF₃,Me} (Tp^{CF₃,Me} = Hydrotris(3-trifluormethyl-5-methylpyrazolyl)borat) in 11 % Ausbeute ein blauer Komplex der Zusammensetzung $[(\text{KTp}^{\text{CF}_3,\text{Me}})_2(\text{CuCO}_3)_2]$ **28** an. Da die Herstellung von **28** an Luft erfolgte, muss atmosphärisches CO₂ für die Bildung der Carbonatliganden verantwortlich sein. Zentrale Einheit dieses komplexen Moleküls ist ein $[(\mu^4-\text{CO}_3)_2\text{Cu}_2\text{K}_4]$ -Gerüst. Von besonderem Interesse sind die Koordinationsverhältnisse am Kaliumzentrum (Abbildung 1). Zwei Carbonat-Sauerstoffatome, ein Stickstoffatom des Tp^{CF₃,Me}-Liganden sowie drei Fluoratome füllen eine Koordinationshemisphäre von K1 aus. Auf der anderen Seite befindet sich das Kaliumion direkt über dem Zentrum eines Pyrazolrings, was einen Vergleich mit der η^5 -Cyclopentadienyl-Koordination im polymeren KCp^[19] nahelegt. Mit einem Mittelwert von 337 pm sind die K-C(Pyrazolyl)-Abstände etwas länger als die K-C-Abstände in KCp (Mittelwert 3.056), sprechen aber doch deutlich für das erstmalige Vorliegen einer η^5 -Koordination eines Skorpionat-Pyrazolrings. Somit ergibt sich die formale Koordinationszahl 9 am K1-Zentrum.

3. Neue Liganden

Jüngste Arbeiten zur Koordinationschemie der Skorpionate haben auch dazu beigetragen, das Spektrum an nützlichen Liganden beträchtlich zu erweitern, sei es durch gezielte Synthesen oder durch unerwartete Transformationen koordi-

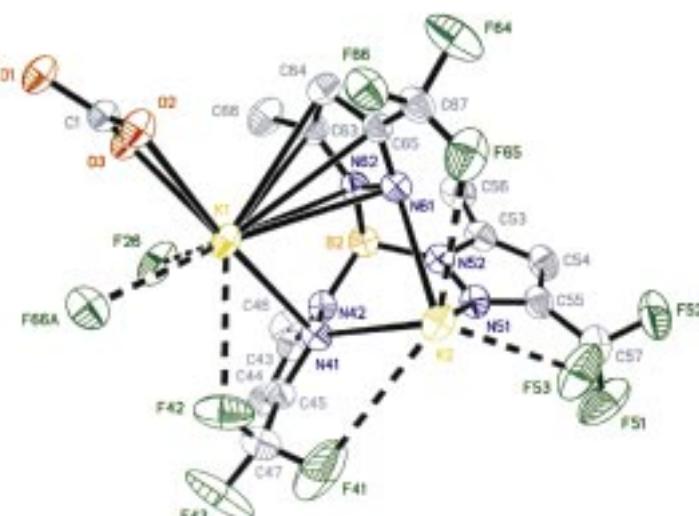
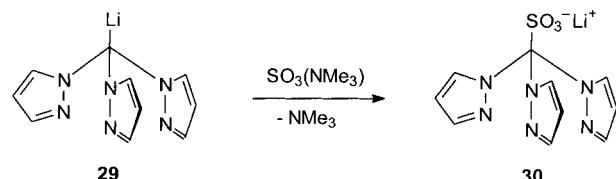


Abbildung 1. Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $[(\text{KTP}^{\text{CF}_3,\text{Me}})_2(\text{CuCO}_3)_2]$ 28, in dem die π -Koordination eines Pyrazolylrings deutlich erkennbar ist.^[18]

dinierter Liganden. Die interessantesten Neuerungen auf diesem Gebiet seien hier abschließend erwähnt. Ein bislang ungelöstes Problem in der Chemie der Hydrotris(pyrazolyl)-borate und verwandter Liganden war die Einführung von wasserlöslich machenden funktionellen Gruppen. Derartige Derivate könnten für die Synthese von Komplexen, die als Enzymmodelle unter physiologischen Bedingungen löslich und stabil sind, von großem Nutzen sein. Zwei aktuelle Arbeiten von Kläui et al.^[19] sowie Mews et al.^[20] liefern hier entscheidende neue Impulse. Beide Synthesewege sind verblüffend einfach.

Bei Kläui wird lithiertes Tris(pyrazolyl)methan 29 mit dem Schwefeltrioxid-Trimethylamin-Komplex umgesetzt und so in einer Stufe Lithium-tris(pyrazolyl)methansulfonat 30 erhalten (Schema 5, 48 % Ausbeute).^[19] Verbindung 30 ist in

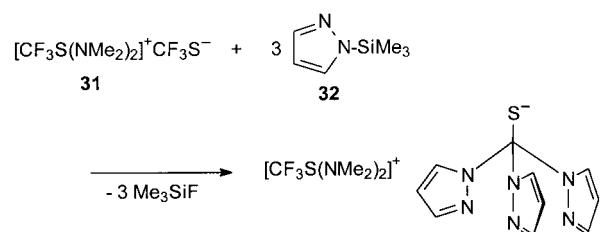


Schema 5. Herstellung von Lithium-tris(pyrazolyl)methansulfonat 30.^[19]

Wasser gut löslich und über einen weiten pH-Bereich stabil. Erst nach mehreren Wochen findet man bei pH 0 geringe Mengen an freiem Pyrazol, während bei pH 13 überhaupt keine Zersetzung beobachtet wird. Das analoge Kaliumsalz ist aus 30 durch eine Metathesereaktion mit K_2CO_3 erhältlich. Im Hinblick auf potentielle Liganden für Enzymmodelle^[3c, 21] wurde gemäß Schema 5 auch das Lithiumsalz des sterisch anspruchsvollen Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methansulfonat-Ions ($\text{Tpms}^{\text{Bu}}_-$) hergestellt. Mit TINO_3 in Methanol/Wasser entsteht daraus das Thalliumsalz $\text{TiTpms}^{\text{Bu}}$, das im Festkörper eine dimere Struktur aufweist. Orientierende Versuche haben bereits gezeigt, dass die neuen Anionen in Über-

gangsmetallkomplexen auch als tripodale Stickstoff-Donorliganden fungieren können.

Mews et al. gehen einen prinzipiell anderen, aber nicht minder einfachen Syntheseweg.^[20] Grundgedanke dieser Arbeit ist die nucleophile Substitution der Fluoratome im CF_3S^- -Ion (als $[\text{CF}_3\text{S}(\text{NMe}_2)_2]^+$ Salz 31) durch fünfgliedrige Stickstoffheterocyclen, die in N-silylierter Form (32) zum Einsatz kommen. So erhält man beispielsweise mit drei Äquivalenten Trimethylsilylpyrazol das bisher unbekannte Tris(pyrazolyl)methanthiolat(pz₃CS)-Ion (als $[\text{CF}_3\text{S}(\text{NMe}_2)_2]^+$ Salz 33; Schema 6). Diese Synthese ist vielseitig variierbar, da sowohl andere Kationen als auch weitere N-Trimethylsilylazole erfolgreich eingesetzt werden können. Auch für diese neuen Anionen lässt sich ein interessantes Koordinationsverhalten gegenüber Hauptgruppen- und Übergangsmetallen erwarten.



Schema 6. Synthese von $[\text{CF}_3\text{S}(\text{NMe}_2)_2][\text{pz}_3\text{CS}]$ 33.^[20]

Sicher nicht vorhersagbar war die Synthese eines bisher beispiellosen Cyclopentadienylbis(pyrazolyl)borat-Liganden in der Koordinationssphäre von Samarium, über die Marques, Takats et al. berichteten.^[22] Trotz seiner Unlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln ist der Samarium(II)-Komplex $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ 34 hochreakтив.^[23] Mit einer Lösung von $[\text{TICp}]$ in THF entsteht unter Ausfällung von metallischem Thallium der erste gemischte Tp/Cp-Lanthanoidkomplex, $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2\text{Sm}(\text{Cp})]$ 35, der auch röntgenographisch charakterisiert werden konnte (Abbildung 2). Der Cyclopentadienyl-Ligand in 35 ist

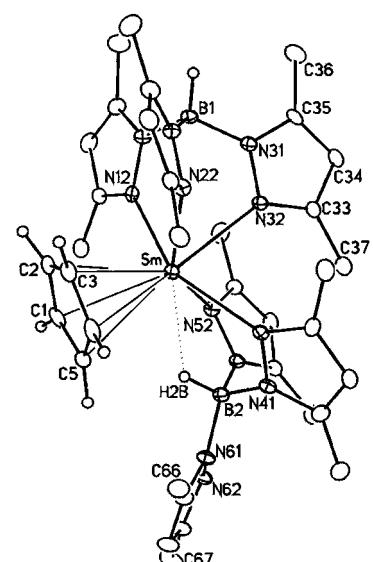


Abbildung 2. Molekülstruktur von $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2\text{Sm}(\text{Cp})]$ 35.^[22]

η^5 an das Samariumzentrum koordiniert. Im Gegenzug erfolgte eine partielle Ablösung eines Tp^{Me_2} -Liganden unter Bildung der $\kappa^3N,N,B\text{-H}$ -Koordination. Längeres Erhitzen von **35** im Vakuum auf 165°C führte zur Bildung eines intensiv gelben Feststoffs, aus dem durch Umkristallisieren aus Toluol/Hexan der neuartige Komplex $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Sm}\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2(\text{C}_5\text{H}_4)\}]$ **36** isoliert wurde ($3,5\text{-Me}_2\text{pz}$ = 3,5-Dimethylpyrazolyl). Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 3)

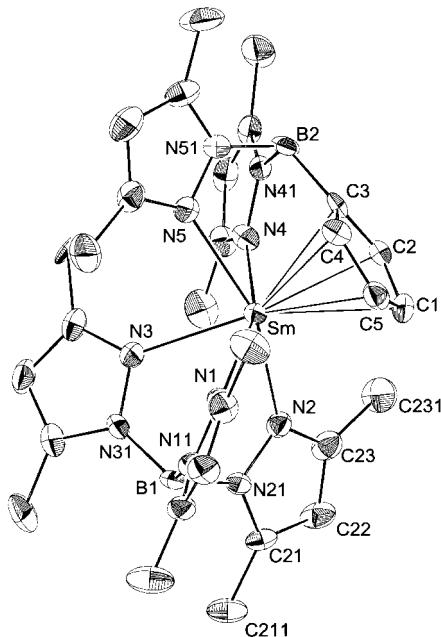


Abbildung 3. Molekülstruktur von $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Sm}\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2(\text{C}_5\text{H}_4)\}]$ **36**.^[22]

zeigte neben einer intakten Tp^{Me_2} -Einheit einen in ungewöhnlicher Weise modifizierten Liganden, in dem ein Pyrazolylring durch C_5H_4 ersetzt ist. Mit der Synthese des neuen dianionischen $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2(\text{C}_5\text{H}_4)]^{2-}$ -Liganden durch thermisch induzierte, intramolekulare C-H-Aktivierung in **35** wird der Weg frei zu einer neuen Klasse von „Heteroskorpionaten“, die vielseitige Anwendungsmöglichkeiten in der Koordinationschemie erwarten lässt.

- [1] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5288.
- [2] S. Trofimenko, *Scorpionates—The Coordination Chemistry of Poly-pyrazolylborate Ligands*, World Scientific, London **1999**.
- [3] Übersichten: a) S. Trofimenko, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 17; b) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943; c) G. Parkin, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 291; d) N. Kitajima, W. B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 418.
- [4] a) M. D. Curtis, K. B. Shiu, W. M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1550; b) M. D. Curtis, K. B. Shiu, W. M. Butler, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3335.
- [5] a) J. C. Calabrese, P. J. Domaille, J. S. Thompson, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4429; b) A. Kremer-Aach, W. Kläui, R. Bell, A. Strerath, H. Wunderlich, D. Mootz, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1552.
- [6] a) R. G. Ball, C. K. Ghosh, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 341; b) U. E. Bucher, A. Currao, R. Nesper, H. Rüegger, L. M. Venanzi, E. Younger, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 66; c) V. Chauby, C. Serra Le Berre, P. Kalck, J.-C. Daran, G. Commenges, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6354.
- [7] a) A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, E. Psillakis, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2751; b) A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, L. Rees, A. L. Rheingold, Y. Sun, J. Takats, S. Trofimenko, M. D. Ward, G. P. A. Yap, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1881.
- [8] a) J. K. Koch, P. A. Shapley, *Organometallics* **1997**, *16*, 4071; b) T. B. Gunnoe, M. Sabat, W. D. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8747; c) D. M. Tellers, S. J. Skoog, R. G. Bergman, T. B. Gunnoe, W. D. Harman, *Organometallics* **2000**, *19*, 2428.
- [9] D. M. Tellers, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 954.
- [10] a) P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462; b) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *Science* **1995**, *270*, 1970.
- [11] J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3723.
- [12] a) Übersicht: J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307; b) B. W. Hames, P. Legzdins, D. T. Martin, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3644; c) H. Werner, H.-J. Kraus, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 948; d) M. D. Butts, R. G. Bergman, *Organometallics* **1994**, *13*, 1899; e) W. D. Jones, V. L. Kuykendall, A. D. Selmeczy, *Organometallics* **1991**, *10*, 1577.
- [13] C. P. Casey, J. M. O'Connor, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1241.
- [14] M. Panque, S. Sirol, M. Trujillo, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 218.
- [15] F. Malbosc, P. Kalck, J.-C. Daran, M. Etienne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 271.
- [16] M. Herberhold, S. Eibl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 552.
- [17] C. Slugovc, K. Mereiter, S. Trofimenko, E. Carmona, *Chem. Commun.* **2000**, 121.
- [18] Z. Hu, S. M. Gorun, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 667–671.
- [19] W. Kläui, M. Berghahn, G. Rheinwald, H. Lang, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2464.
- [20] M. Müller, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1247.
- [21] a) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737; b) N. Kitajima, M. Osawa, Y. Moro-oka, T. Hirano, M. Hirobe, T. Nagano, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1879; M. Ruf, K. Weiß, H. Vahrenkamp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 135.
- [22] I. Lopes, G. Y. Lin, A. Domingos, R. McDonald, N. Marques, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8110.
- [23] a) J. Takats, *J. Alloys Compd.* **1997**, *249*, 52; b) G. H. Maunder, A. Sella, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 885; c) A. C. Hillier, S. Y. Liu, A. Sella, O. Zekria, M. R. J. Elsegood, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 209.