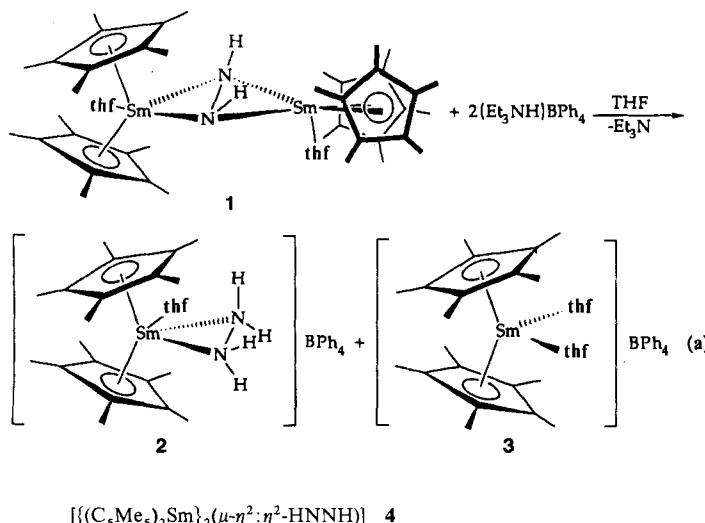


Synthese und Struktur eines einkernigen η^2 -Hydrazinkomplexes durch Protonierung eines $(\text{N}_2\text{H}_2)^{2-}$ -Komplexes**

Von William J. Evans*, Gabriele Kociok-Köhn
und Joseph W. Ziller

Eines der Modelle zur Stickstoff-Fixierung in biologischen Systemen ist die Koordination von N_2 an ein Metallzentrum mit anschließender Protonierung des N_2 -Liganden zu N_2H_x -Verbindungen ($x = 1-4$), die letztlich zur Bildung von NH_3 führt^[1]. Zwar wurden bereits Modellkomplexe mit verschiedenen N_2H_x -Liganden charakterisiert^[2], doch stellt man diese in der Regel nicht durch eine Folge von Protonierungsreaktionen, wie man sie sich für biologische Systeme vorstellt, her. Wir berichten hier über einen der wenigen, strukturell charakterisierten η^2 -Hydrazinkomplexe, der durch Protonierung eines $(\text{N}_2\text{H}_2)^{2-}$ -Komplexes entstanden ist.

Die Ausgangsverbindung **1** der Reaktion (a) wird quantitativ durch Zugabe von THF zu Komplex **4** erhalten^[3]. **1**



und **4**^[3] wurden durch Elementaranalysen, NMR-Spektroskopie^[4] und Röntgenstrukturanalysen^[5] charakterisiert. Ungewöhnlicherweise behält **1** trotz der Addition zweier Moleküle THF die Gesamtstruktur von **4** bei (Abb. 1); dies zeigt die bemerkenswerte Fähigkeit der $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]_2$ -Einheit, Liganden unterschiedlichster Anzahl, Art und Größe zu koordinieren^[6].

Bei der Reaktion von Komplex **1** mit zwei Äquivalenten $(\text{Et}_3\text{NH})\text{BPh}_4$ in THF werden **2** mit side-on-Koordination des Hydrazinliganden und der bereits bekannte Tetrahydrofurankomplex **3**^[7] gebildet [Gl. (a)]. **2** wurde durch Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie^[4] und Röntgenstrukturanalyse^[5] charakterisiert (Abb. 2). Der η^2 -Hydrazinligand ist allem Anschein nach fest an das Samariumatom gebunden, denn sowohl beim Abziehen des Solvens einer Lösung von **2** im Vakuum als auch beim Umkristallisieren der Verbindung aus THF/Toluol bleibt der Ligand koordiniert.

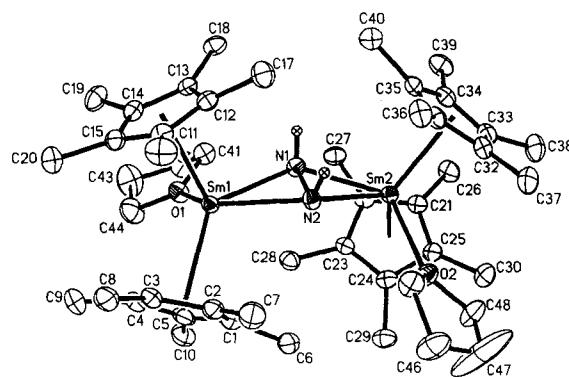


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP); Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Sm1-N1 2.456(4), Sm1-N2 2.413(4), Sm2-N1 2.417(4), Sm2-N2 2.459(4), Sm1-O1 2.522(4), Sm2-O2 2.507(4), Mittelwert Sm-C(Ring) 2.82(4), N1-N2 1.484(6); Mittelwert $\text{Cp}_1^*(\text{Zentrum})\text{-Sm}-\text{Cp}_2^*(\text{Zentrum})$ 125.8.

Komplex **2** kann auch aus **4** und $(\text{Et}_3\text{NH})\text{BPh}_4$ in Toluol hergestellt werden. Die Protonierung ist insofern reversibel, als **2** mit $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\mu\text{-H})]_2$ in Hexan zu **4** reagiert.

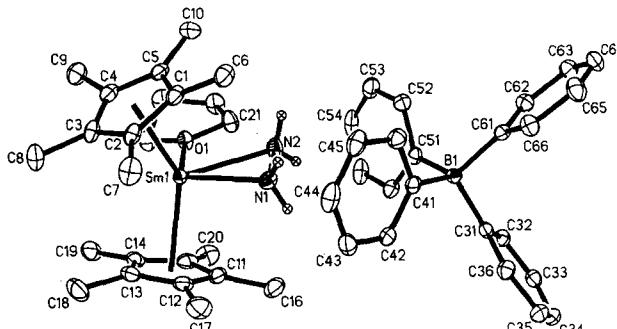


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP); Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Sm1-N1 2.492(2), Sm1-N2 2.523(2), Sm1-O1 2.470(2), N1-N2 1.471(3), Mittelwert Sm1-C(Ring) 2.73(2); Sm1-N1-N2 74.1(1), Sm1-N2-N1 71.8(1), N1-Sm1-N2 34.1(1), N2-Sm1-O1 80.8(1), $\text{Cp}_1^*(\text{Zentrum})\text{-Sm}-\text{Cp}_2^*(\text{Zentrum})$ 138.9.

2 ist in bezug auf Synthese und Struktur ungewöhnlich. Mit einer Ausnahme^[2e] sind alle bisher charakterisierten Hydrazinkomplexe aus Hydrazin und nicht aus N_2H_2 -Metallkomplexen hergestellt worden. Weiterhin sind die meisten Hydrazinkomplexe mit bekannter Struktur entweder $\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-MNH}_2\text{NH}_2\text{M}$ -Verbindungen oder einkernige Komplexe MNH_2NH_2 ^[2b, 8]. Die Ausnahmen sind $[(\text{tripod})\text{Co}(\eta^2\text{-N}_2\text{H}_4)]^{2+}$ (hergestellt aus $[(\text{tripod})\text{Co}(\eta^2\text{-N}_2\text{H}_3)]^+$, tripod = $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)_3$ ^[2e]) und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_3\text{W}(\eta^2\text{-H}_2\text{NNH}_2)]\text{OTf}$ (hergestellt aus H_2NNH_2), dessen Struktur zwar bestimmt, aber noch nicht publiziert worden ist^[2a].

Die N-N-Abstände in **1** und **2** (1.484(6) bzw. 1.471(3) \AA) liegen im Erwartungsbereich für Einfachbindungen^[9]. Die Sm-N-Abstände in **1** liegen zwischen typischen Sm-NR₂- und Sm \leftarrow NR₃-Bindungslängen^[10]. Die längeren Sm-N-abstände in Komplex **2** entsprechen der Bindungssituation Sm \leftarrow NR₃, wobei der NR₃-Ligand an ein kationisches Samariumzentrum gebunden ist. Die in den Abbildungen 1 und 2 eingezeichneten Wasserstoffatome wurden bei beiden Röntgenstrukturanalysen tatsächlich lokalisiert.

[*] Prof. W. J. Evans, Dr. G. Kociok-Köhn, Dr. J. W. Ziller
Department of Chemistry, University of California
Irvine, CA 92717 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Postdoktoranden-Stipendium für G. K.-K.) gefördert.

Die Existenz dieser Komplexe und die Reaktionsfolge nach Gleichung (a) zeigen, daß die Organolanthanoideinheit $(C_5Me_5)_2Sm$ eine interessante Metallumgebung für Umwandlungen stickstoffhaltiger Substrate bietet, die für Untersuchungen zur Stickstoff-Fixierung von Bedeutung sind^[11]. Da bei Umsetzungen mit Sm^{III} -Verbindungen keine Redoxreaktionen auftreten, kann mit diesen Organosamariumkomplexen untersucht werden, wie Protonen zwischen Stickstoffsubstraten – ohne gleichzeitige Redoxprozesse – übertragen werden können.

Arbeitsvorschriften

Komplex **1** wird durch Zugabe von THF zu $\{(C_5Me_5)_2Sm\}_2(HNNH)$ [3] unter Stickstoff in einer Handschuhshutzkammer hergestellt. Das Lösungsmittel wird mit einem Rotationsverdampfer entfernt.

Komplex **2** wird durch Zugabe einer Suspension von 75.9 mg (0.18 mmol) $(Et_3NH)BPh_4$ [aus $(Et_3NH)Cl$ und $NaBPh_4$] in 5 mL THF zu einer orangefarbenen, gerührten Lösung von 90 mg (0.09 mmol) **1** in 7 mL THF hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde ca. 15 h gerührt, danach das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer entfernt, worauf ein dunkelorange Produkt zurückblieb. Dieses wurde zur Abtrennung öiger Nebenprodukte mit 5 mL Toluol gewaschen; es verblieben 110 mg einer 2:1-Mischung (NMR-spektroskopisch bestimmt) aus **2** und **3**. Komplex **2** wurde durch Umkristallisieren aus THF/Toluol (4:1) abgetrennt.

Eingegangen am 25. März 1992 [Z 5261]

- [1] a) G. J. Leigh, *J. Mol. Cat.* **1988**, *47*, 363; b) R. R. Eady, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *36*, 77.
- [2] Z. B. a) R. R. Schrock, T. E. Glassman, M. G. Vale, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 725; b) D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knoch, M. Moll, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1271; c) R. R. Schrock, A. H. Liu, M. B. O'Regan, W. C. Finch, J. F. Payack, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3574; d) J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. A. Lopez, R. Guillard, R. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2794; e) S. Vogel, A. Barth, G. Hüttnner, T. Klein, L. Zsolnai, R. Kremer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 303; f) D. Sellmann, W. Kern, G. Pöhlmann, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 155, zit. Lit.; g) G. Hüttnner, W. Gartzke, K. Allinger, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 822; h) M. R. Churchill, Y.-J. Li, L. Blum, R. R. Schrock, *Organometallics* **1984**, *3*, 109; i) N. Y. Zhu, S. W. Du, X. T. Wu, J. X. Lu, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 87.
- [3] W. J. Evans, G. Kociok-Köhne, V. S. Leong, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [4] **1**: 1H -NMR (500 MHz, $25^\circ C$; C_6D_6 , 0.032 M): $\delta = 3.48$ (THF), 1.26 (THF), -0.97 (C_5Me_5); ^{13}C -NMR: $\delta = 112.9$ (C_5Me_5), 68.0 (THF), 25.6 (THF), 21.4 (C_5Me_5). **2**: 1H -NMR (C_4D_8O): $\delta = 7.12$ (br), 6.79 (t), 6.69 (t, BPh_4), 1.04 (s, C_5Me_5), 0.37 (br, NH); ^{13}C -NMR (C_4D_8O): $\delta = 164.9$, 136.9, 125.8, 122.0 (BPh_4), 112.9 (C_5Me_5), 16.2 (C_5Me_5); ^{11}B -NMR (C_4D_8O): $\delta = -3.41$.
- [5] **1** kristallisiert aus THF in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 14.772(2)$, $b = 11.272(1)$, $c = 31.424(3)$ Å, $\beta = 90.745(9)^\circ$, $V = 5232(1)$ Å 3 , $\rho_{ber} = 1.43$ g cm $^{-3}$, $Z = 4$. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung von 8864 Reflexen mit $|F_0| > 3.0\sigma(|F_0|)$ konvergierte bei $R_F = 0.039$. **2** kristallisiert aus THF in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 11.8026(13)$, $b = 23.010(4)$, $c = 15.486(2)$ Å, $\beta = 91.778(10)^\circ$, $V = 4204(1)$ Å 3 , $\rho_{ber} = 1.33$ g cm $^{-3}$, $Z = 4$. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung von 8766 Reflexen mit $|F_0| > 2.0\sigma(|F_0|)$ konvergierte bei $R_F = 0.027$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2314, zit. Lit.
- [7] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, D. Alvarez, *Organometallics* **1990**, *9*, 2124.
- [8] a) D. Sellmann, P. Kreutzer, G. Hüttnner, A. Frank, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1341; b) L. Blum, I. D. Williams, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8316.
- [9] *Spec. Publ. Chem. Soc.* **1965**, 18.
- [10] W. J. Evans, D. K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3329.
- [11] Siehe auch [3] sowie a) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877; b) K. G. Wang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1992**, *11*, 1011.

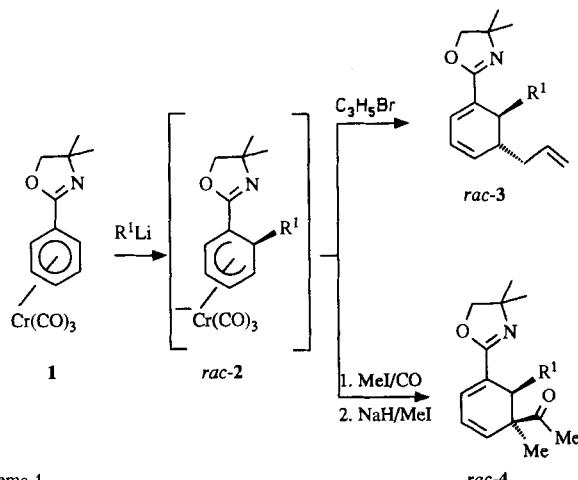
Diastereoselektive Synthese substituierter Cyclohexadiene aus enantiomerenreinen Tricarbonyl(2-phenyl-4,5-dihydrooxazol)chrom-Komplexen**

Von Ernst Peter Kündig*, Alberto Ripa und Gérald Bernardinelli

An das $[Cr(CO)_3]$ -Fragment komplexierte Arene können im Eintopfverfahren effizient regio- und stereoselektiv in *trans*-disubstituierte Dihydroarene überführt werden^[1, 2]. Im Hinblick auf Anwendungen in der Synthesechemie wäre eine asymmetrische Variante dieser Umsetzung, über die wir hier berichten, sehr wünschenswert.

Chirale 4,5-Dihydrooxazole finden in der asymmetrischen Synthese breite Anwendung^[3]. Meyers et al. berichteten über die sequentielle Addition eines Nucleophils und eines Elektrophils an durch σ -gebundene chirale 4,5-Dihydrooxazole aktivierte Naphthalin-^[4a–d] und Pyridinderivate^[4e, f]. Diese Methode eröffnete einen effizienten Zugang zu regio- und stereoselektiv substituierten Dihydronaphthalin- und Dihydropyridinderivaten, ließ sich aber nicht auf Benzol und dessen Derivate ausweiten^[5].

Vor kurzem berichteten wir, daß C-Nucleophile an den Tricarbonyl(2-phenyl-4,5-dihydrooxazol)chrom-Komplex **1** in einer durch Lithium koordinationskontrollierten Reaktion in *ortho*-Stellung addieren^[6]. Dabei kann das Zwischenprodukt **rac-2** mit primären C-Elektronenabgängen werden, was zu den regio- und stereoselektiv substituierten Cyclohexadienen **rac-3** oder **rac-4** führte, deren Verhältnis stark vom Elektrophil sowie von den Reaktionsbedingungen abhängt (Schema 1)^[7].



Schema 1.

Eine asymmetrische Variante dieser Synthesemethode, basierend auf einem chiralen Dihydrooxazol, war unser Ziel, wobei die Addition des C-Nucleophils bevorzugt an eine der beiden diastereotopen *ortho*-Positionen des chiral modifizierten, komplexierten Arens gelenkt werden sollte^[8]. Die hier mitgeteilten Resultate bestätigen, daß dies möglich ist und daß die Konfiguration der beiden neuen stereogenen Zentren in hohem Maße mit den aus *L*-Valinol und *L*-*tert*-

[*] Prof. Dr. E. P. Kündig, Dr. A. Ripa

Département de Chimie Organique, Université de Genève
30 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)

Dr. G. Bernardinelli

Laboratoire de Crystallographie, Université de Genève

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert.