

Wiberg et al.^[4] haben darauf hingewiesen, daß **1** in Lösung dimer vorliegt. Dies ist nun auch für den festen Zustand sichergestellt; und in C_6D_6 -Lösung liegt **1** daneben auch monomer vor, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen^[14]. Die NMR-Daten von **2** in C_6D_6 sind in Einklang damit, daß es auch in Lösung trimer ist: Es tritt nur ein einziges Signal für die Li-Atome auf, und alle Me_3Si -Gruppen sind chemisch äquivalent, wie die vier ^{13}C -NMR-Signale für den $SiMe_2CMe_3$ -Substituenten zeigen. Offensichtlich hat $(2)_3$ in Lösung eine symmetrische Struktur als im festen Zustand.

Der gegenwärtige Kenntnisstand legt nahe, daß der Assoziationsgrad metallierter silyl- oder organosubstituierter Hydrazine^[5] nicht nur vom Verhältnis der Zahl der N-Atome zu der Zahl der Metallzentren abhängt, sondern auch vom Raumanpruch der Substituenten und vom Fehlen oder Vorliegen von Donormolekülen, die mit den Metallzentren in Wechselwirkung stehen^[3, 15]. Es scheint, daß Lithium- und andere Metallhydrazide eine besonders geeignete Verbindungsklasse sind, um zu untersuchen, wie sich Assoziationsgrad und Bindungsverhältnisse ändern, wenn man in der Reihe der oligomeren Spezies von R_3N_2M beginnend über $R_2N_2M_2$ und RN_2M_3 schließlich zu Metallhydraziden N_2M_4 übergeht.

Eingegangen am 11. Dezember 1993,
veränderte Fassung am 16. April 1994 [Z 6555]

- [1] C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 307.
[2] U. Klingebiel, S. Dielkus, C. Drost, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1625.
[3] a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 167; b) P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353; c) C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1987**, 27, 169; d) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *ibid.* **1991**, 37, 48.
[4] N. Wiberg, E. Weinberg, W.-C. Joo, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 1664.
[5] R. West, B. Bichlmeier, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1649.
[6] $(1)_2$: 8.00 g (32.2 mol) $(Me_3Si)_3N_2H$ wurden unter Rühren in 100 mL *n*-Hexan gelöst und mit 20.6 mL einer 1.56 M Lösung von Butyllithium versetzt. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß schieden sich Kristalle von $(1)_2$ ab. Ausbeute: 93 %, Schmp. 183–185 °C. Korrekte Elementaranalyse. 1H -NMR (270.17 MHz, C_6D_6 , 28 °C): δ = 0.24 (breit, dimer, 85 % rel. Int.), 0.13 (breit, $NLiSiMe_3$), 0.11 (s, $N(SiMe_3)_2$). Die beiden letzten Signale werden monomeren **1** zugeordnet. Ihr Intensitätsverhältnis beträgt 2:1, und ihre Gesamtintensität 15 %; 6Li -NMR (39.76 MHz, C_6D_6): δ = 1.10 (s, scharf); 7Li -NMR (105.01 MHz, C_6D_6): δ = 1.76 (s, scharf); ^{13}C -NMR (67.94 MHz, C_6D_6): a) von $(1)_2$: δ = 3.80 (breit, $N(Li)SiMe_3$), 2.84 ($NSiMe_3$); b) von **1**: δ = 1.98 (s, $N(Li)SiMe_3$), 1.29 (s, $N(SiMe_3)_2$), 0.91 (s, $N(SiMe_3)_2$); ^{29}Si -NMR (53.67 MHz, C_6D_6): a) von $(1)_2$: δ = 6.76 (breit); von **1**: δ = 6.93 (breit), 6.52 (breit). – $(2)_3 \cdot C_6H_{14}$: 7.82 g $(tBuMe_2Si)_2N_2H_2$, gelöst in 100 mL *n*-Hexan, wurden mit 2 Äquivalenten einer 1.56 M Lösung von LiBu in Hexan bei Raumtemperatur unter Rühren umgesetzt. Anschließend wurde die Mischung 1 h unter Rückfluß gehalten und dann auf –20 °C abgekühlt, wobei Kristalle von $(2)_3$, darunter Einkristalle, ausfielen. Ausbeute: 86 %, Schmp. 73–76 °C, Korrekte Elementaranalyse. 1H -NMR (270 MHz): δ = 0.98 (s, $SiMe_2CMe_3$), 0.93 (s, $SiMe_2CMe_3$), 0.23 (s, $SiMe_2CMe_3$); 6Li -NMR (39.76 MHz): δ = 1.10 (scharf); 7Li -NMR (105.01 MHz): δ = 1.44 (s, scharf); ^{13}C -NMR (67.94 MHz): δ = 0.55 ($SiMe_2CMe_3$), 1.84 ($SiMe_2CMe_3$), 18.59 ($SiMe_2CMe_3$), 28.88 ($SiMe_2CMe_3$), 14.25 (CH_2), 22.67 (CH_2), 38.78 (CH_3). Die letzten drei Signale gehen auf die Anwesenheit von Hexan in den Kristallen zurück. ^{29}Si -NMR (53.67 MHz): δ = –0.47; alle NMR-Spektren wurden von C_6D_6 -Lösungen angefertigt.
[7] Röntgenstrukturanalyse von $(1)_2$. Kristallgröße = $0.3 \times 0.4 \times 0.5$ mm, $(C_9H_7LiN_2Si_3)_2$, M_r = 254.54 g mol $^{-1}$, farbloses Prisma, a = 8.85(1), b = 9.598(9), c = 21.98(2) Å, α = 100.62(7), β = 91.9(1), γ = 115.90(8)°, V = 1636 Å 3 , triklin, Raumgruppe = $P\bar{1}$, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.033 g cm $^{-3}$, $F(000)$ = 560. Datensammlung: Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, T = 173 K, 2θ -Bereich = 3.8–48° in h , $\pm k$, $\pm l$, Meßgeschwindigkeit = 1.8 bis 29.3° min $^{-1}$, ω -Abtastung, Reflexbreite = 1.4°, 5489 gemessene Intensitäten, 5110 unabhängige Reflexe, davon 3708 beobachtet mit $F > 3\sigma(F)$. Strukturlösung und Verfeinerung: SHELXTL PLUS (VMS)-Programme, Direkte Methoden zur Strukturlösung, Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, H-Atome in berechneten Positionen mit einem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen. 271 Variable, Daten: Variable = 13.6:1, R = 0.095, R_w = 0.11, $1/w = \sigma^2(F) + 0.0004 F^2$, wR_2 (bezo-

gen auf F^2) = 0.2466, GOF = 2.21, größte Restelektronendichte = 0.79/–1.09 e Å $^{-3}$. Kristalle von $(1)_2$ streuten alle sehr schwach. Dies dürfte für die relativ großen R -Werte verantwortlich sein. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58392 angefordert werden.

- [8] Röntgenstrukturanalyse von $(2)_3 \cdot C_6H_{14}$. Kristallgröße: $0.4 \times 0.45 \times 0.55$ mm, farbloses Prisma, a = 21.782(5), b = 12.465(3), c = 21.839(4) Å, β = 101.71(1)°, V = 5806(2) Å 3 , Z = 4, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.042 g cm $^{-3}$, μ = 1.70 cm $^{-1}$, $F(000)$ = 2000. Datensammlung: Siemens P4-Diffraktometer, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, T = 173 K, 2θ -Bereich = 3.8–48° in h : –1 bis 23, k : 0 bis 13, l : –24 bis 24, ω -Abtastung, Meßgeschwindigkeit = 3° min $^{-1}$, Abtastbreite = 1.2°, 4634 gemessene Reflexe, 4137 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}}$ = 0.035) davon 2317 beobachtet ($3\sigma(F)$). Strukturlösung und Verfeinerung: Siemens SHELXTL PLUS PC-Programme, Verfeinerung mit SHELX93 PC, Direkte Methoden, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome in gefundenen Positionen frei verfeinert außer den H-Atomen an den CH_2 -Gruppen des Hexans, R = 0.0438 (mit $I > 4\sigma(I)$), R = 0.0621 (alle Daten), wR_2 = 0.1154 (F^2 !). Daten: Parameter = 10:1, $1/w = \sigma^2(F_o)^2 + (0.1000 P)^2$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, GOF = 1.029 für F^2 , größte Restelektronendichten = 0.58/–0.58 e Å $^{-3}$ [7].
[9] Ab-initio-HF/6-31** ** -Rechnungen an der Verbindung $Li_3N_2H_2$ ergaben, daß eine bicyclische Struktur wie **3** mit C_{2v} -Symmetrie die stabilste ist. Berechnete Bindungslängen [Å]: N–N = 1.529, N–Li = 1.828, Li \cdots Li' = 3.030, und berechnete Bindungswinkel [°]: Li–N–Li' = 111.94, Li–N–N' = 63.87, N–Li–N' = 52.26, N–Li–Li' = 34.03. Die Populationsanalyse nach Mulliken führte zu folgenden Partialladungen [e]: H = 0.233, N = –0.726, Li = 0.492. Sie zeigen Elektronendichte zwischen Li- und N-Atomen. Jedoch ist für Populationsanalysen bekannt, daß die Ladungen meist zu hoch abgeschätzt werden. Hinzu kommt, daß die Berechnungen (sehr) schwache Li \cdots Li'-Wechselwirkungen (ρ_{av} = 0.045) nahelegen. Damit liegt dieses Ergebnis an der Grenze einer aussagekräftigen Interpretation. Der lange Li \cdots Li'-Abstand entspricht dem langen Li \cdots Li-Abstand in $(2)_3$. Die Li \cdots Li'-Abstände zwischen den beiden Sätzen der sechsgliedrigen Ringe in $(2)_3$ sind sehr viel kürzer als in dem monomeren Modell.
[10] J. R. Dilworth, A. Rodriguez, G. L. Leigh, J. N. Murrell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 455.
[11] D. R. Armstrong, P. G. Pelter, G. T. Walter, *J. Mol. Struct.* **1985**, 122, 189.
[12] G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams, *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley, New York, **1991**.
[13] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 119.
[14] Die 1H -NMR-Spektren von $(1)_2$ zeigen drei breite Signale, die auf die Gegenwart von dimeren **1** und monomeren **1** (etwa im Verhältnis 89:11) zurückgehen. Für das Dimer wird nur ein Signal beobachtet, aber die erwarteten drei Signale werden im ^{13}C -NMR-Spektrum gefunden, neben zwei ziemlich breiten Signalen für das Monomer. Es gelang nicht, die breiten Signale durch Änderung der Resonanzfrequenzen, des Lösungsmittels und der Temperatur aufzulösen.
[15] N. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 3.

Lineare Koordinationspolymere mit Kupfer(II) und vielfach deprotonierten Zuckeralkoholen**

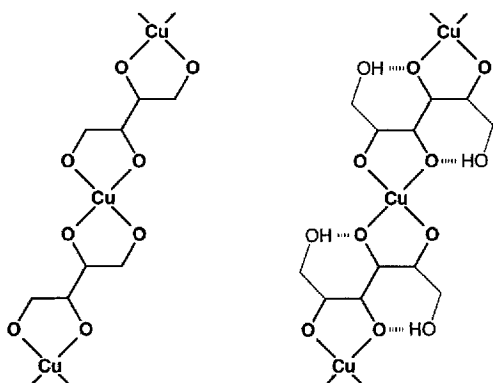
Peter Klüfers* und Jörg Schuhmacher

Selbst in wäbriger Lösung werden Polyole, mehrwertige Alkohole, in Gegenwart von Cu^{II} - oder Pd^{II} -Ionen mehrfach deprotoniert und binden als Chelatliganden an das Metall-Ion^[1]. Die strukturelle Vielfalt der Polyole – Diole, Triole und Zuckeralkohole, aber auch niedermolekulare Kohlenhydrate, Oligo-

* Prof. Dr. P. Klüfers, Dipl.-Chem. J. Schuhmacher
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/608-4290

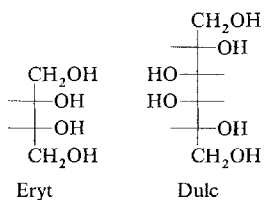
** Polyol-Metall-Komplexe, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 0319368A) und von der Akzo AG, Wuppertal, gefördert. – 8. Mitteilung: M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

und Polysaccharide – machen sie zu variablen Bausteinen für den gezielten Aufbau komplexer Strukturen. Beispielsweise sind metallhaltige Polymere durch den Einsatz von Polysacchariden als Liganden zugänglich. Einfache Polyole sollten sich dagegen als Bausteine von Koordinationspolymeren eignen, in denen Metall-Ionen zusammen mit Polyolatoliganden ausgedehnte Strukturen aufbauen. Beim Einsatz von difunktionellen Metall-Bausteinen sind polymere Ketten zu erwarten. Schema 1 zeigt links dieses Prinzip für ein deprotoniertes Bisdiol und Cu^{II} -Ionen, die gegenüber Diolato(2-)-Liganden in der Regel difunktionell sind.

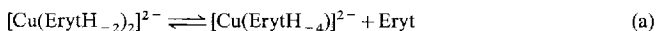


Schema 1. Die polymeren Cuprat-Ionen (ohne Ladungen) in **1** (links) und **2** (rechts).

Es ist nun gelungen, mit zwei Zuckeralkoholen solche linearen Polyolatocuprate mit eindimensional polymerem Anion aus wässriger Lösung zu kristallisieren und strukturell aufzuklären^[2], und zwar mit dem einfachsten Bisdiol Erythrit (Eryt) und mit dem Trisdiol Dulcitol (Dulc).



Kristalle von $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{ErytH}_{-4})] \cdot \text{Eryt} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ **1** enthalten im oben formulierten Sinne die vollständig deprotonierte Form von Erythrit als Baustein eines Koordinationspolymers (Schema 1 links und Abb. 1 unten). Die Strukturanalyse ergab, daß im Kristall das komplexierte Tetra-Anion neben freiem, nicht deprotoniertem Erythrit vorliegt. Dies war nicht angestrebt worden, vielmehr sollte ein einkerniger Komplex gleicher Stöchiometrie, aber mit zwei dianionischen Liganden pro Kupfer-Ion hergestellt werden. Als Gleichgewicht (a) formuliert wird deutlich, daß die Säurekon-



stanten der vier Protolysestufen des Polyols sehr ähnlich sein müssen, um der rechten Seite ein Gewicht zu geben. Die in den Kristall eingebauten nicht deprotonierten Erythritmoleküle sind ein wesentlicher Baustein der Struktur, indem sie kurze (aber asymmetrische), chelatartige Wasserstoffbrücken zu den Cupratsträngen bilden und diese dabei flächig vernetzen (Abb. 1 unten; $d(\text{O} \cdots \text{O}^-) = 258.0(5)$ und $252.8(6)$ pm).

Mit dem Trisdiol Dulcitol dagegen kristallisiert auch aus kupfer- und basereichen Ansätzen kein Komplex eines DulcH_{-6} -Liganden, sondern in $\text{Li}_2[\text{Du}(\text{CulcH}_{-4})] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ **2** liegt ebenfalls nur ein tetra-anionischer Ligand vor – die primären OH-Gruppen wurden nicht deprotoniert –, mit dem ein (jetzt versteiftes)

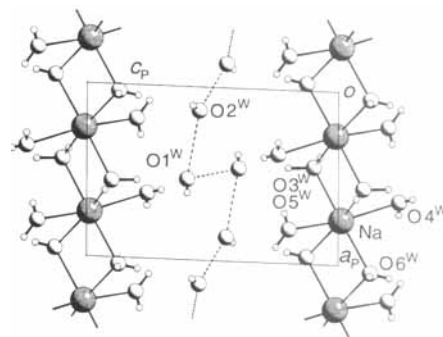
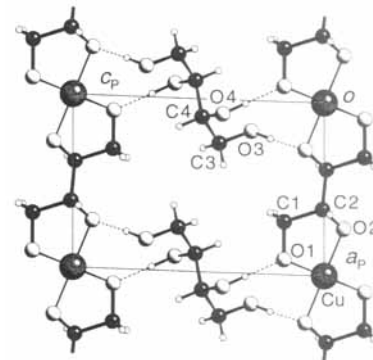


Abb. 1. **1**, Projektion entlang [010]. Oben: Ausschnitt um $y = 0$; $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit fehlgeordneten Wasserstoffbrückenbindungen [2]. Unten: Ausschnitt um $y = 1/2$; $[\text{Cu}(\text{ErytH}_{-4})] \cdot \text{Eryt}$, ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Cu-O1 191.2(4), Cu-O2 192.2(4); O1-Cu-O2 87.2(2); O1-C1-C2-O2 47.6(5), O3-C3-C4-O4 -69.5(5).



Koordinationspolymer derselben Topologie wie bei **1** gebildet wird (Schema 1 rechts). Es kommt also trotz der großen Bildungskonstanten von Polyolatokupferkomplexen^[1a] nicht zur vollständigen Deprotonierung des Hexaols, sondern es tritt in Konkurrenz mit der Komplexbildung ein strukturelles Merkmal auf, das wir erstmals bei β -Cyclodextrin als Polyolkomponente^[3], aber auch beim Polysaccharid Cellulose^[1a] beobachtet haben: Wenn immer möglich, nimmt das Polyolat eine Konformation ein, in der kurze, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}^-$ aufgebaut werden. Dulcitol bestätigt diese Regel, indem die C_6 -Kette eine zentrosymmetrische, S-förmige Konformation einnimmt, in der die beiden endständigen OH-Gruppen als intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungsdonoren zum jeweils drittnächsten Sauerstoffatom der Kette fungieren. Die Bindung ist mit einem Donor-Acceptor-Abstand von $248.2(5)$ pm für ein Polyolat ungewöhnlich kurz – sie ist „komprimiert“, da mit ihrer Bildung Winkelspannung in der (zu gestreckten) C_6 -Kette aufgebaut wird, in der alle C-C-C-Winkel größer als 120° sind (Abb. 2). Für Dulcitol selbst

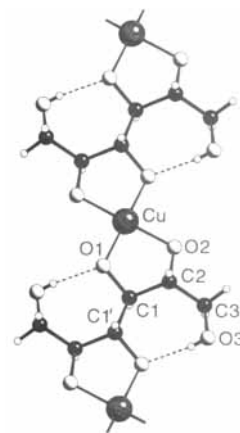


Abb. 2. Cuprat-Ion in **2**; ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Cu-O1 195.2(3), Cu-O2 193.8(3); O1-Cu-O2 84.52(12), C2-C1-C1' 120.3(4), C1-C2-C3 122.0(4), O3-C3-C2 116.1(4), O1-C1-C2-O2 47.7(5).

