

Stichwörter: Alkylierungen • Asymmetrische Katalyse • Palladium • P,N-Liganden

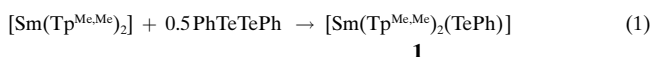
- [1] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395–422.
- [2] C. G. Frost, J. Howarth, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, 3, 1089–1122.
- [3] S. R. Gilbertson, C.-W. Chang, *Chem. Commun.* **1997**, 975–976.
- [4] P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 614–615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 566–568.
- [5] J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggelin, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1523–1526.
- [6] H. Steinhagen, M. Reggelin, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2199–2202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2108–2110.
- [7] A. Togni, U. Burckhardt, V. Gramlich, P. S. Pregosin, R. Salzmänn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1031–1037.
- [8] M. Bovens, A. Togni, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 451, C28–C31.
- [9] J. V. Allen, S. J. Coote, G. J. Dawson, C. G. Frost, C. J. Martin, J. M. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 2065–2071.
- [10] M. Yamaguchi, T. Shima, T. Yamagishi, M. Hida, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5049–5052.
- [11] S. R. Gilbertson, C.-W. Chang, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8424–8431.
- [12] T. Hayashi, M. Kawatsura, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1681–1687.
- [13] T. Minami, Y. Okada, T. Otaguro, S. Tawaraya, T. Furuichi, T. Okauchi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 2469–2474.
- [14] Y. Okada, T. Minami, Y. Umezū, S. Nishikawa, R. Mori, Y. Nakayama, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 667–682.
- [15] U. Nettekoven, M. Widhalm, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 3185–3188.
- [16] B. M. Trost, R. C. Bunt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 235–236.
- [17] B. M. Trost, R. C. Bunt, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 70–73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 99–102.
- [18] B. M. Trost, M. G. Organ, G. A. O'Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9662–9670.
- [19] B. M. Trost, R. C. Bunt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4089–4090.
- [20] G. Helmchen, S. Kudis, P. Sennhenn, H. Steinhagen, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 513–518.
- [21] G. Knühl, P. Sennhenn, G. Helmchen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1845–1846.
- [22] S. Kudis, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3210–3212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3047–3050.
- [23] G. Parrinello, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7122–7127.
- [24] M. Hodgson, D. Parker, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, C27–C30.
- [25] K. Tani, K. Suwa, E. Tanigawa, T. Ise, T. Yamagata, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 203–221.
- [26] H. Brunner, E. Graf, W. Leitner, K. Wutz, *Synthesis* **1989**, 743–745.
- [27] H. Takeda, T. Tachinami, M. Aburatani, H. Takahashi, T. Morimoto, K. Achiwa, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 367–370.
- [28] G. J. Dawson, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 2535–2546.
- [29] H. Kubota, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6689–6692.
- [30] G. L. Baker, S. J. Fritschel, J. R. Stille, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2954–2960.

(PhTe)₃[−]: das anionische Telluranalogon von I₃[−]**

Anna C. Hillier, Sung-Ying Liu, Andrea Sella* und Mark R. J. Elsegood

Die Tellurchemie ist ein interessantes Gebiet für Feststoffchemiker. Viele unerwartete Strukturen, die durch einfache Bindungsmodelle nur sehr schwer zu beschreiben waren, sind entdeckt worden.^[1] Tritellurideinheiten sind ein häufig vorkommendes Motiv in diesen Strukturen, oft als Teil eines Polymernetzes, in denen die Wechselwirkungen zwischen den Atomen vermutlich durch das Netz verstärkt werden. Diese Strukturen sind häufig mit denen von Polyhalogeniden, insbesondere der von I₃[−], verwandt; das direkte Analogon, das Te₃^{4−}-Ion, bleibt schwer faßbar.^[2, 3] Das gewinkelte hypervalente Zintl-Ion Te₃^{2−} wurde erstmals 1977 von Corbett und Cisar isoliert,^[4–6] und das lineare Selenanalogon Se₃^{4−} wurde als Teil eines Sm₃Se₁₁-Clusters nachgewiesen.^[7] Ein formales, aber kationisches Triiodid-analogon, Pentamethyltritellur, wurde durch Addition eines Te₁-Kations an eine Te₂-Einheit synthetisiert.^[8] Wir beschreiben hier die Synthese des entsprechenden *anionischen* Triiodidanalogons durch die direkte Addition von Diphenylditellurid an ein Tellurolat-Ion, das durch Reduktion mit zweiwertigem Samarium erhalten wurde.

Die reduktive Spaltung von Dichalkogeniden RQQR (Q = S, Se, Te) ist eine bequeme Methode zur Herstellung von Chalkogenolaten der Lanthanoide.^[9–13] Die Reaktion von Diphenylditellurid (0.5 Moläquiv.) mit [Sm(Tp^{Me,Me})₂]^[14, 15] (Tp^{Me,Me} = Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat) in Toluol führte zu einer orangefarbenen Lösung, aus der **1** als leuchtend orangefarbenes Pulver isoliert wurde [Gl. (1)]. Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** ist einfach und ähnelt dem von [Sm(Tp^{Me,Me})₂(OTf)] (Tf = F₃CSO₂) bei Raumtemperatur.^[16] Die *ortho*-Protonen der Phenylgruppe sind durch das paramagnetische Sm-Atom deutlich entschirmt, was auf eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen dem Tellur- und dem Samariumatom hindeutet.

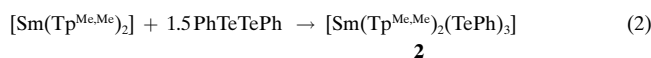


[*] Dr. A. Sella, Dr. A. C. Hillier, Dr. S.-Y. Liu
Christopher Ingold Laboratories
Department of Chemistry, University College London
20 Gordon Street, London WC1H 0AJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-380-7463
E-mail: a.sella@ucl.ac.uk

M. R. J. Elsegood
Department of Chemistry, Bedson Building
University of Newcastle
Newcastle upon Tyne NE1 7RU (Großbritannien)

[**] Wir danken dem Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) für ein Stipendium an A.C.H. (GR/K11338) und für Mittel zur Beschaffung des Röntgendiffraktometers (Grant an Prof. W. Clegg) sowie der Formosa Chemical Company für die Gewährung eines Studienurlaubs für S.-Y.L. Prof. W. Clegg danken wir für die Möglichkeit zur Nutzung seines SMART-Röntgendiffraktometers sowie der zugehörigen Computerprogramme und Einrichtungen. Unser Dank gilt auch Prof. Josef Takats, Prof. John G. Brennan und Dr. Noemia Marques für hilfreiche Diskussionen sowie Prof. R. J. H. Clark für sein Interesse und seine Unterstützung.

Die Umsetzung von $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]$ mit PhTeTePh in 1.5fachen Überschuß lieferte eine orangefarbene Lösung, aus der eine mäßig luftempfindliche tiefrote Substanz **2** isoliert wurde [Gl. (2)]. **2** konnte auch durch Zugabe von PhTeTePh zu einer Lösung von **1** erhalten werden.



Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** gleicht dem von **1**, außer daß die chemischen Verschiebungen der Phenylprotonen unauffällig sind und anscheinend nicht durch das paramagnetische Samariumzentrum beeinflusst werden. Die Temperaturunabhängigkeit des Spektrums weist auf eine symmetrische und nichtfluktuierende Koordinationssphäre am Zentralatom hin. Diese Befunde stehen in Einklang mit einer salzartigen Struktur analog der von $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]\text{BPh}_4$, wobei das Zentralatom sechsfach koordiniert ist.^[17] Das ^{125}Te -NMR-Spektrum von **2** bei Raumtemperatur zeigt ein einziges Signal bei $\delta = 415$, das dem von Diphenylditellurid ($\delta = 422$) sehr ähnelt. Zwar ist das Ditelluridsignal sehr temperaturabhängig, doch wurde bei **2** bis hinab zu -80°C keine Signalverbreiterung beobachtet.

2 kristallisierte sowohl solvolfrei (**2a**) als auch als Solvat (**2b**) aus Toluol. Da die Strukturen der beiden Verbindungen annähernd übereinstimmen und die Qualität der Kristallstrukturdaten von **2a** niedrig ist, soll hier nur die Struktur von **2b** erörtert werden. Die asymmetrische Einheit besteht aus den getrennten Ionen $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]^+$ und $[\text{Te}_3\text{Ph}_3]^-$ (Abbildung 1) und einem halben Molekül Toluol. Signifikante

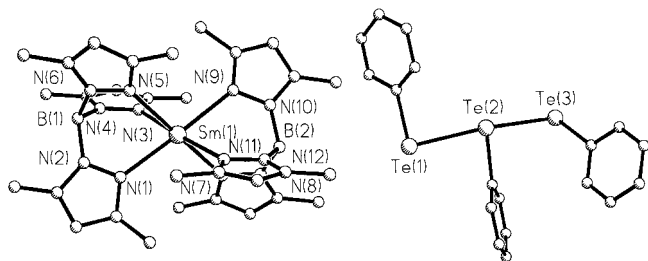


Abbildung 1. Kugel-Stab-Darstellung des Kations und des Anions von **2b**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: $\text{Te}(1)\text{--Te}(2)$ 311.2(1), $\text{Te}(2)\text{--Te}(3)$ 293.9(1); $\text{Te}(1)\text{--Te}(2)\text{--Te}(3)$ 172.92(3).

intermolekulare oder interionische Kontakte bestehen nicht. Das Samariumatom ist wie in $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]\text{I}$ und $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]\text{BPh}_4$ sechsfach koordiniert,^[17] und die mittlere Sm-N-Bindungslänge (245(5) pm) ist typisch für diese Komplexkationen.

Die leicht abgewinkelte Struktur von $[\text{Te}_3\text{Ph}_3]^-$ ($\angle(\text{Te}\text{--Te}\text{--Te})$ 172.92(3) $^\circ$) steht in Einklang mit der Valenzschalenelektronenpaarabstoßung(VSEPR)-Theorie, aber im Gegensatz zu den deutlich gewinkelten Strukturen der Diorganyltriteluride, die am zentralen Telluratome deutlich gebogen sind (100–103 $^\circ$),^[18, 19] und des $[\{(\text{Mes})_2\text{Te}\}_2\text{Te}(\text{Mes})]^+$ -Ions (159.51(3) $^\circ$; $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$).^[8] Das Anion von **2** ist unsymmetrisch mit Te-Te-Bindungslängen von 293.9(2) und 311.3(1) pm. Beide Abstände sind eindeutig länger als die Te-Te-Einfachbindung der Organoditelluride RTeTeR (269–

275 pm),^[11, 20–23] der Te_2^{2-} -Brücke in $[(\text{SmCp}_2^*)_2(\mu\text{-Te}_2)]$ (277.3(1) pm),^[24] der Tritelluride $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}\}_2\text{Te}_3]$ (271.0(1) pm)^[18] und $[(2\text{-pyrPh})_2\text{Te}_3]$ (277.6(1) pm; pyr = Pyridyl),^[19] der kronenförmigen Te_8 -Ringe in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ (280(2) pm)^[25] und des elementaren Tellurs (283.45(8) pm).^[26] Sie ähneln vielmehr denen im Pentamesitylditellur-Kation (304.91(10) und 297.91(10) pm)^[8] und im linearen Polyiodid-analogen Te_5^{4-} (282–308 pm), das in NaTe vorliegt.^[27] Auch die verbrückende Ditelluridgruppe im Komplex $[\text{Ru}_2(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-TePh})_2(\mu\text{-PhTeTePh})]$ weist einen ähnlich großen Te-Te-Abstand auf (290.1(3) pm).^[28]

Die Asymmetrie des Ions, in dem eine neutrale Diphenylditellurid-Einheit an ein Phenyltelluroolat-Ion gebunden zu sein scheint, erinnert an das Triiodid-Ion, das in Abhängigkeit vom Gegenion mit symmetrischer^[29] und unsymmetrischer Struktur^[30] isoliert worden ist. Diese Analogie wird auch durch die Tatsache unterstützt, daß wir das entsprechende Triiodid $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]\text{I}_3$ **3** durch Umsetzung von $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]$ mit Iod im Überschuß in Toluol herstellen konnten.

Wir waren recht überrascht, daß das $(\text{TePh})_3^-$ -Ion nicht schon früher beschrieben worden ist, da es doch so einfach in hohen Ausbeuten herzustellen ist. Wir nehmen an, daß es im festen Zustand durch das große $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]^+$ -Gegenion optimal stabilisiert wird und somit nachgewiesen werden konnte. Versuche sind im Gange, $(\text{TePh})_3^-$ durch Reduktion mit Alkalimetallen in Gegenwart von Kronenethern herzustellen und so zu isolieren. Vorläufige Experimente deuten darauf hin, daß die entsprechende Schwefel- und Selenverbindung nicht analog synthetisiert werden kann.

Experimentelles

1: Eine Lösung von $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]$ (100 mg, 0.13 mmol) und Te_2Ph_2 (27 mg, 0.065 mmol) in Toluol wurde bei Raumtemperatur gerührt. Der purpurfarbene Feststoff löste sich unter Bildung einer rotorangefarbenen, etwas trüben Lösung. Die nach dem Filtrieren klare, tiefrote Lösung wurde auf 10 mL eingengt und langsam auf -20°C abgekühlt. **1** kristallisierte in Form dunkelroter Kristalle aus. Ausbeute: 66 mg (54 %). Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer Lösung von **1** in Toluol erhalten. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): $\delta = -0.695$ (s, 18 H; 3-Me), 2.13 (s, 18 H; 5-Me), 5.465 (s, 6 H; CH), 7.35 (m, 2 H; o-Ph), 7.49 (m, 1 H; p-Ph), 9.47 (d, 2 H; o-Ph); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2554\text{ cm}^{-1}$ (BH); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{N}_{12}\text{B}_2\text{SmTe}$: C 48.32, H 5.42, N 16.63; gef.: C 48.71, H 5.37, N 16.40.

2: Verbindung **2** wurde nach der für **1** angegebenen Vorschrift synthetisiert, jedoch unter Verwendung von 83 mg (0.20 mmol) Te_2Ph_2 . Ausbeute: 72 mg (41 %). Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer Lösung von **2** in Toluol erhalten. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): $\delta = -0.99$ (s, 18 H; 3-Me), 3.08 (s, 18 H; 5-Me), 5.53 (s, 6 H; CH), 7.19 (m, 5 H; Ph); ^{13}C -NMR (100.16 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): $\delta = 11.3$ (q, 3 oder 5 Me), 14.2 (q, 5 oder 3 Me), 105.4 (d, C-H), 128.1 (d, Ph), 129.3 (s, Ph), 137.6 (d, Ph), 139.0 (d, Ph), 145.5 (s, C(3) oder C(5)), 149.4 (s, C(5) oder C(3)); ^{125}Te -NMR (126.38 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 20°C , Me_2Te): $\delta = 415$ (s); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2554\text{ cm}^{-1}$ (BH); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{59}\text{N}_{12}\text{B}_2\text{SmTe}_3$: C 42.33, H 4.38, N 12.37; gef.: C 43.28, H 4.36, N 12.40.

3: Zur purpurfarbenen Aufschlämmung von $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]$ (100 mg, 0.13 mmol) in Toluol wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von Iod (51 mg, 0.2 mmol) gegeben. Die Lösung wurde sofort orangefarben, und ein orangefarbener Niederschlag fiel aus. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff in Dichlormethan gelöst. Durch Zugabe von Diethylether wurde **3** ausgefällt. Man ließ die Mischung 1 h lang stehen, dekantierte die überstehende, gelbe Flüssigkeit ab und trocknete das verbliebene, orangebraune Pulver (**3**) bei Raumtemperatur

im dynamischen Vakuum. Ausbeute: 104 mg (71 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS): $\delta = -2.57$ (s, 18 H; 3-Me), 4.03 (s, 18 H; 5-Me), 5.21 (s, 6 H; CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.16 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS): $\delta = 9.3$ (q; 3 oder 5 Me), 15.3 (q; 5 oder 3 Me), 102.1 (d; C-H), 144.0 (s; C(3) oder C(5)), 147.6 (s; C(5) oder C(3)); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2554\text{ cm}^{-1}$ (BH); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{N}_{12}\text{B}_2\text{SmI}_3$: C 32.02, H 3.94, N 14.93; gef.: C 31.73, H 3.83, N 14.59.

Kristallstrukturanalyse von **2a**: $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{SmTe}_3$, rote Kristalle, Kristallabmessungen $0.31 \times 0.23 \times 0.17\text{ mm}$, $M_r = 1358.84$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 8.7348(11)$, $b = 14.035(2)$, $c = 43.857(13)\text{ Å}$, $\beta = 88.751(2)^\circ$, $V = 5372.8(19)\text{ Å}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 2636$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.680\text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.734\text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 46^\circ$, $T = 160\text{ K}$. 8941 Reflexe wurden auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung von graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$) gesammelt. ω/θ -Scans, Online-Profil-Anpassung,^[31] Lp-Korrektur und Absorptionskorrektur (ψ -Scans, Transmission 0.654–0.485). Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 ($wR2 = 0.2637$) für 7343 unabhängige Reflexe und 607 Parameter; $R = 0.0884$. Die Wasserstoffatome wurden nach einem Reitermodell einbezogen. Die auffälligsten Positionen auf der Restelektronendichtekarte (max./min. Restelektronendichte $+2.35/-2.35\text{ e Å}^{-3}$) lagen nahe den Schweratompositionen. Verwendete Programme: Bruker-AXS-SHELXTL (Strukturlösung und Verfeinerung), Stoe-DIF4 (Datensammlung) und eigene Programme.

Kristallstrukturanalyse von **2b**: $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{SmTe}_3 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$, rote Kristalle, Kristallabmessungen $0.17 \times 0.16 \times 0.04\text{ mm}$, $M_r = 1404.91$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.6288(5)$, $b = 13.8812(8)$, $c = 46.185(3)\text{ Å}$, $\beta = 95.031(2)^\circ$, $V = 5510.6(6)\text{ Å}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 2736$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.693\text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.668\text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $T = 160\text{ K}$. 38653 Reflexe wurden auf einem Bruker-AXS-SMART-CCD-Diffraktometer (0.3° pro Frame) unter Verwendung von graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ Å}$) gesammelt. Korrektur wie bei **2a** (Transmission 0.901–0.660). Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung und Behandlung der Wasserstoffatome wie bei **2a**. $wR2 = 0.1249$ (9707 unabhängige Reflexe), 634 Parameter, $R = 0.0788$. Die auffälligsten Positionen auf der Restelektronendichtekarte (max./min. Restelektronendichte $+2.32/-2.32\text{ e Å}^{-3}$) lagen nahe den Schweratompositionen. Verwendete Programme: Bruker-AXS-SMART und SAINT (Datensammlung und -bearbeitung), SHELXTL und eigene Programme.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-114734 (**2a**) und -114735 (**2b**) beim Cambridge Crystallographic Data Center 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 5. März 1999 [Z13117]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2745–2747

Stichwörter: Borate • Iod • Lanthanoide • Samarium • Tellur

- [1] a) P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 781–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 759–772; b) M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 223–266.
- [2] M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2281–2283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2109–2111.
- [3] Q. Liu, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 390–397.
- [4] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 623.
- [5] J. Shreeve Keyer, C. Warren, S. Dhingra, R. Haushalter, *Polyhedron* **1997**, 16, 1193–1199.
- [6] R. Zagler, B. Eisenmann, H. Schafer, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 151–156.
- [7] W. J. Evans, G. W. Rabe, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2200–2201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2110.
- [8] J. Jeske, W.-W. du Mont, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2219–2221.
- [9] A. Strzelecki, C. Liker, B. Helsel, T. Utz, M. Lin, P. Bianconi, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5188–5194.

- [10] K. Mashima, Y. Nakayama, T. Shibahara, H. Fukumoto, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 93.
- [11] J. Becker, J. Bernstein, M. Dayan, L. Shahal, *Chem. Commun.* **1992**, 1048–1049.
- [12] M. Berardini, J. Lee, D. Freedman, J. Lee, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5772–5776.
- [13] D. Freedman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11114–11115.
- [14] G. H. Maunder, A. Sella, D. A. Tocher, *Chem. Commun.* **1994**, 885–886.
- [15] J. Takats, X. W. Zhang, V. W. Day, T. A. Eberspacher, *Organometallics* **1993**, 12, 4286–4288.
- [16] S.-Y. Liu, G. H. Maunder, A. Sella, M. Stephenson, D. A. Tocher, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 76–82.
- [17] J. Takats, persönliche Mitteilung.
- [18] F. Sladky, B. Bildstein, C. Rieke, A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, *Chem. Commun.* **1985**, 1800–1801.
- [19] T. A. Hamor, N. Al Salim, A. A. West, W. R. McWhinnie, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, C5–C7.
- [20] G. Llabres, O. Dideberg, L. Dupont, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 2438–2442.
- [21] M. R. Spirlet, G. Van de Bossche, O. Dideberg, L. Dupont, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 1727–1735.
- [22] D. J. Sandman, L. Li, S. Tripathy, J. C. Starck, L. A. Acampora, B. M. Foxman, *Organometallics* **1994**, 13, 348–353.
- [23] A. Edelmann, S. Brooker, N. Bertel, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, F. T. Edelmann, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 305–309.
- [24] W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2719–2726.
- [25] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 450–451.
- [26] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr.* **1967**, 23, 670–675.
- [27] P. Böttcher, R. Keller, *J. Less-Common Met.* **1985**, 109, 311–321.
- [28] H. Matsuzaka, T. Ogino, M. Nishio, Y. A. Noshibashi, S. Uemura, M. Hidai, *Chem. Commun.* **1994**, 223–224.
- [29] R. C. Mooney-Slater, *Acta Crystallogr. B* **1959**, 12, 187–196.
- [30] H. A. Tasmin, K. H. Bozwijk, *Acta Crystallogr.* **1955**, 8, 59–60.
- [31] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, 37, 22.

Der Stachel des Skorpions: ein Metallaboratran**

Anthony F. Hill,* Gareth R. Owen, Andrew J. P. White und David J. Williams

Bis(azoly)borat-Chelate werden häufig als „Skorpionate“ bezeichnet, weil es ihre Koordinationsgeometrie ermöglicht, einen Wasserstoffsubstituenten am Boratom in die Nähe eines Metallzentrums zu bringen, das von den Klauen festgehalten wird.^[1] In manchen Fällen führt diese Anordnung zu ago-

[*] Prof. A. F. Hill, G. R. Owen, Dr. A. J. P. White, Prof. D. J. Williams
Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology, and Medicine
South Kensington, London SW72AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-5945804
E-mail: a.hill@ic.ac.uk

[**] Poly(azoly)chelate Chemistry, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Leverhulme Trust und von der Royal Society unterstützt (Senior Research Fellowship für A.F.H.). Die Rutheniumsalze wurden freundlicherweise von Johnson Matthey Chemicals Ltd. zur Verfügung gestellt. – 8. Mitteilung: A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Organometallics* **1998**, 17, 4249.