

tritt in die Maschine und nach dem Verlassen geeignete Schleusen. Für chemische Synthesen müßte die Anlage mit gekühlten Rollen und mit Einrichtungen, die die gasförmigen Verbindungen über das laufende Band verteilen, versehen werden. Die Reaktionsprodukte könnten dann entweder in der Maschine oder außerhalb an der Atmosphäre durch Schaben oder Bürsten vom Band entfernt werden; das Band könnte in sich geschlossen sein.

eingegangen am 26. Juli 1974 [A 46]

- [1] D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer, Berlin 1949, S. 864.
- [2] Handbook of Chemistry and Physics. 41. Aufl. The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1959/60.
- [3] A. N. Nesmeyanov: Vapor Pressure of the Chemical Elements. Elsevier, Amsterdam 1963.
- [4] P. Sommerkamp, Z. Angew. Phys. 28, 220 (1970).
- [5] P. L. Timms, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 14, 121 (1972).

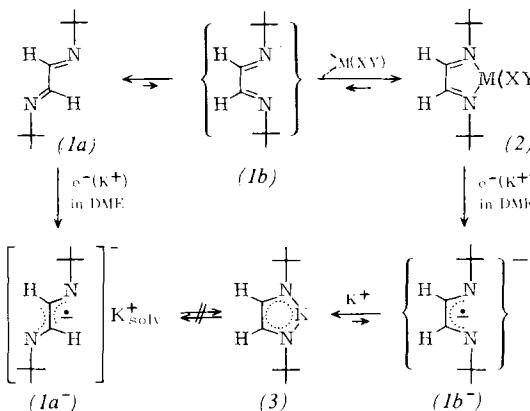
## ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse, von denen anzunehmen ist, daß sie aufgrund ihrer Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden werden. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

### Reduktive Fixierung von *cis*- und *trans*-1,4-Diazabutadienen<sup>[1]</sup>

Von Heindirk tom Dieck und Klaus-Dieter Franz<sup>[\*]</sup>

Einfache 1,4-Dialkyl-1,4-diazabutadiene, z. B. (1), liegen wie Butadien selbst im freien Zustand in (*E*)-Konformation (1a) vor. In Photoelektronen-Spektren findet man keine Wechsel-



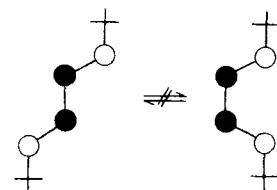
[\*] Prof. Dr. H. tom Dieck und Dipl.-Chem. K.-D. Franz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
6 Frankfurt am Main 70, Theodor-Stern-Kai 7

wirkung der freien Elektronenpaare (wie für (1b) zu erwarten), IR- und Raman-Spektren zeigen ein Inversionszentrum an<sup>[2]</sup>. (1a) wird leicht durch Kalium in Dimethoxyäthan (DME) zum paramagnetischen Anion (1a<sup>-</sup>) reduziert<sup>[3]</sup>. (1a<sup>-</sup>) zeigt ein extrem hochauflösbare ESR-Spektrum, in dem bei Linienbreiten < 0.1 G außer der Aufspaltung durch die zwei H- und N-Atome des Glyoxalbis(imin)-Systems (15 Linien) auch die Hyperfeinstruktur der 18 äquivalenten tert.-Butylprotonen sichtbar ist ( $a_N$  5.62,  $a_H$  4.37,  $a_{1(t-Bu)}$  0.15 G)<sup>[4, 5]</sup>.

Das neutrale (Z)-Konformere (1b) liegt in Lösung nicht in meßbarer Konzentration vor, doch erfolgt der Konformationswechsel (1a)  $\rightleftharpoons$  (1b) leicht, wie man durch rasche Bildung zahlreicher Chelatkomplexe (2) demonstrieren kann<sup>[6]</sup>.

Manche Komplexe (2) sind instabil gegenüber Reduktion (so z. B. mit M(XY)=Kupfer(I)-halogenid<sup>[7]</sup> oder  $\pi$ -Allyl-bromo-dicarbonylmolybdän<sup>[8]</sup>). Im Zuge der Spaltung durch Kalium oder solvatisierte Elektronen in DME wird der (Z)-konformere Ligand reduziert; das dabei zunächst wohl entstehende, (1a<sup>-</sup>) entsprechende *cis*-Radikal anion (1b<sup>-</sup>) komplexiert rasch Kalium-Ionen und bildet den konformativ stabilen, neuartigen, neutralen Kaliumkomplex (3).

Bei den reduzierten Verbindungen des Typs (1) gelingt so wahlweise die Fixierung der (Z)- und (E)-Konformation. Ein Übergang (1a<sup>-</sup>)  $\rightleftharpoons$  (3) wird im ESR-Spektrum bei Temperaturen bis +30°C nicht beobachtet; dies ist plausibel, denn bei der Reduktion wird ein Molekülorbital besetzt, das zwischen den Zentren 2 und 3 bindende Wechselwirkungen hat.



Der Kaliumkomplex (3) zeigt ein ESR-Spektrum, das durch die Superposition von vier Spektren des Radikals (1a<sup>-</sup>) „aufgebaut“ werden kann. Die Vervierfachung wird durch den Kernspin des häufigsten Kaliumisotops  $^{39}K$  (ca. 93%,  $I = \frac{3}{2}$ ) hervorgerufen.

Die große K-Kopplungskonstante ( $a_K$  1.5 G) und die hohe Auflösung beweisen die konformative Rigidität und zugleich das Vorliegen dieses ungewöhnlichen Komplextyps<sup>[9]</sup>. Kalium bevorzugt in der Regel eine möglichst regelmäßige Koordinationssphäre von Sauerstoff-Liganden, hier jedoch wird der

nur über Stickstoff gebundene Ligand nicht gegen den in großem Überschuß vorhandenen chelat-bildenden Äther Dimethoxyäthan ausgetauscht. Spezifische Kaliumkomplexbildner sind daher auch mit N-Liganden denkbar.

Eingegangen am 10. April,  
in veränderter Form am 5. September 1974 [Z 144a]

[1] Koordination und Konformation, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] K.-D. Franz u. H. tom Dieck, unveröffentlicht.

[3] H. tom Dieck, Habilitationsschrift, Universität Frankfurt 1971; H. tom Dieck u. I. W. Renk, Chem. Ber. 104, 110 (1971).

[4] P. Clopath u. A. v. Zelewsky, Helv. Chim. Acta 55, 52 (1972).

[5] K.-D. Franz, H. tom Dieck, U. Krynicz u. I. W. Renk, J. Organometal. Chem. 64, 361 (1974).

[6] H. Bock u. H. tom Dieck, Angew. Chem. 78, 549 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 520 (1966).

[7] H. tom Dieck u. I. W. Renk, Chem. Ber. 104, 92 (1971).

[8] H. tom Dieck u. H. Friedel, J. Organometal. Chem. 14, 375 (1968).

[9] Das Spektrum von (3) wurde bereits zufällig erhalten, aber nicht als das des Kalium-Komplexes erkannt [4].

## C—N-verdrillte Äthandithioamide in elektronenreichen Komplexen<sup>[1]</sup>

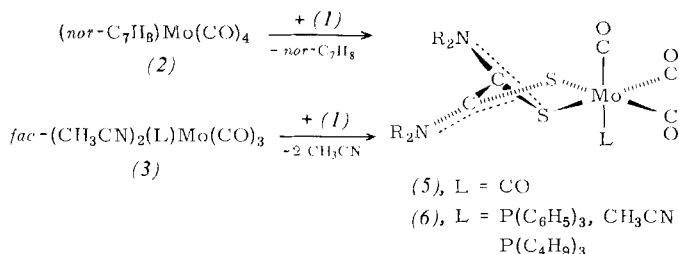
Von Heindirk tom Dieck und Michael Form<sup>[\*]</sup>

Wir untersuchten die Reaktionen von Carbonylmolybdänkomplexen mit Äthandithioamiden („Dithiooxamiden“), den einzigen, im freien Zustand stabilen Verbindungen mit  $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ -Gruppierung. Dabei bevorzugten wir die  $N,N'$ -Tetraalkyl-Derivate (1), um Nebenreaktionen (bei  $\text{R}=\text{H}$  unter Protonenabspaltung zu Rubeanaten) zu vermeiden.

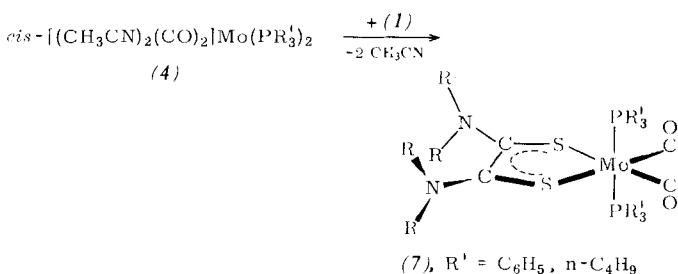
Die Verbindungen (1) sind mit  $\alpha$ -Dithionen – den äußerst leicht reduzierbaren Ligandsystemen in sogenannten Dithiolen-Komplexen<sup>[2]</sup> – nicht direkt vergleichbar, da sie auch in der (E)-Konformation nicht planar, sondern nach UV-<sup>[3]</sup> und NMR-Daten<sup>[4]</sup> um die zentrale C—C-Bindung verdrillt sind. Ein planares (Z)-konformeres (1) ist wegen der sterischen Wechselwirkung ganz undenkbar; (1) sollte daher ein schlechter  $S,S$ -Chelatligand sein.



Die Reaktion von (1) mit dem Tetracarbonyl- (2) oder den Tricarbonylmolybdän-Komplexen (3) in Äther liefert mäßig stabile, rote Äthandithioamid-Komplexe (5) bzw. (6); die Reaktion mit den Dicarbonylmolybdän-Derivaten (4) ergibt die ziemlich oxidationsbeständigen violetten Komplexe (7). (Alle Umsetzungen bei 10–25°C mit den Amiden (1),  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}_2=-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-(\text{CH}_2)_5-$ .)



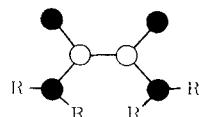
[\*] Prof. Dr. H. tom Dieck und Dipl.-Chem. M. Form  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
6 Frankfurt am Main 70, Theodor-Stern-Kai 7



Die CO-Valenzfrequenzen von (5) sind niedrig ( $\text{R}=\text{CH}_3$ : 2015, 1906, 1880, 1830  $\text{cm}^{-1}$ ) und sinken bei (6) weiter ab ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{L}=\text{CH}_3\text{CN}$ : 1910, 1780  $\text{cm}^{-1}$ ), wie dies allgemein beim Ersatz von CO durch stärkere Donoren beobachtet wird. Beim Übergang zu (7) steigen jedoch die CO-Frequenzen trotz des Ersatzes von CO durch z. B. Tributylphosphan stark an ( $\text{R}=\text{CH}_3$ : 1930, 1850  $\text{cm}^{-1}$ ). Das kann nur durch eine wesentliche Änderung der Donor-Acceptor-Eigenschaften des  $S,S$ -koordinierten Liganden beim Gang von (5) nach (7) erklärt werden.

Nach MO-Rechnungen ist die Verdrillung von (1) um C—C unter Erhaltung zweier planarer Thioamid-Systeme gegenüber der Verdrillung um N—C deutlich bevorzugt – in Einklang mit dem Experiment<sup>[3, 4]</sup>. Formale Reduktion führt aber zur Besetzung eines zwischen C—C bindenden und zwischen N—C antibindenden Molekülorbitals. Es wird also das Dithiocarbonyl-System mit herausgedrehten  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppen energetisch günstiger.

Je mehr ein Metallrest in der Lage ist, Elektronen abzugeben, desto eher sollte das Tetraalkyldithioamid ein planares  $\text{S}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$ -Gerüst bevorzugen und einen „dithiolen“-artigen Komplex mit formal oxidiertem Metall bilden<sup>[5]</sup>.



Die von den Säureamiden gut bekannte NMR-Nichtäquivalenz<sup>[6]</sup> der Gruppen R in (1) ist in den Komplexen (7) tatsächlich verschwunden, es wird für die Tetramethylverbindung ein scharfes Signal beobachtet ( $\text{R}=\text{CH}_3$ : (1),  $\delta=3.25$ , 3.46 ppm in  $\text{CDCl}_3$ ; (7),  $\delta=2.90$  ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Eine elektronisch bedingte Konformationsänderung des Liganden kann somit alle experimentellen Befunde erklären<sup>[7]</sup>.

Komplexe zweiwertiger Übergangsmetalle mit (1) sind bereits früher beschrieben worden<sup>[8, 9]</sup>. Die Darstellung nach Peyronel et al. in stark saurem Medium verläuft wohl auch über eine Verringerung der Thioamid-Wechselwirkung, dort durch Protonierung des Amidstickstoffs.

Eingegangen am 10. April,  
in veränderter Form am 5. September 1974 [Z 144b]

CAS-Registry-Nummern:

$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{S})\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ : 35846-78-9 /  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{S})\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : 13749-59-2 /  
 $(\text{CH}_2)_4\text{NC}(\text{S})\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_2)_4$ : 54460-65-0 /  
 $(\text{CH}_2)_5\text{NC}(\text{S})\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_2)_5$ : 24528-76-5 /  
 $\text{fac}-(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ : 17594-19-3 /  
 $\text{fac}-(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$ : 54460-81-0 /  
 $\text{fac}-(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ : 17731-95-2 /  
 $\text{fac}-(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$ : 54460-82-1 /  
 $\text{cis}-(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$ : 23526-71-8 /  
 $\text{cis}-(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3)_2$ : 31264-80-9 /  
(2): 12146-37-1 / (5):  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{L}=\text{CO}$ : 54460-83-2 /  
(6):  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{L}=\text{CH}_3\text{CN}$ : 54460-84-3 /  
(7):  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{n-C}_4\text{H}_9$ : 54517-21-4.

[1] Koordination und Konformation, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch Chemikalienspenden der BASF AG sowie der Farbwerke Hoechst AG und durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: H. tom Dieck u. K.-D. Franz, Angew. Chem. 87, 244 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 4 (1975).