

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^[1]

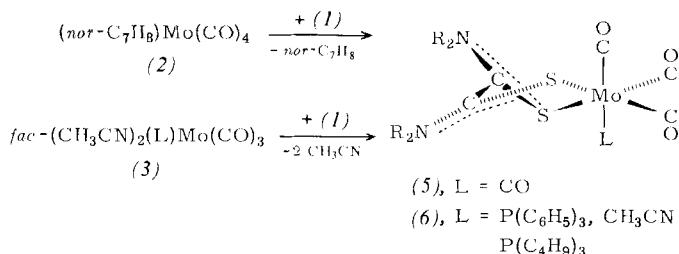
Von Heindirk tom Dieck und Michael Form^[*]

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

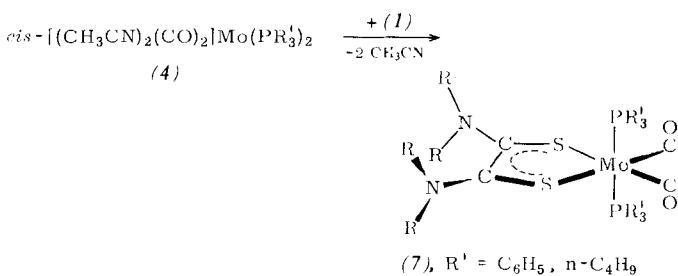
Die Verbindungen (1) sind mit α -Dithionen – den äußerst leicht reduzierbaren Ligandsystemen in sogenannten Dithiolen-Komplexen^[2] – nicht direkt vergleichbar, da sie auch in der (E)-Konformation nicht planar, sondern nach UV-^[3] und NMR-Daten^[4] um die zentrale C—C-Bindung verdrillt sind. Ein planares (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), $R=CH_3$, C_2H_5 ; $R_2=-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$.)



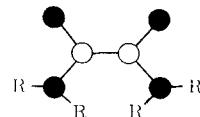
[*] Prof. Dr. H. tom Dieck und Dipl.-Chem. M. Form
Institut für Anorganische Chemie der Universität
6 Frankfurt am Main 70, Theodor-Stern-Kai 7



Die CO-Valenzfrequenzen von (5) sind niedrig ($R=CH_3$: 2015, 1906, 1880, 1830 cm^{-1}) und sinken bei (6) weiter ab ($R=CH_3$, $L=CH_3CN$: 1910, 1780 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 ($R=CH_3$: 1930, 1850 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^[3, 4]. 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 R_2N -Gruppen energetisch günstiger.

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



Die von den Säureamiden gut bekannte NMR-Nichtäquivalenz^[6] der Gruppen R in (1) ist in den Komplexen (7) tatsächlich verschwunden, es wird für die Tetramethylverbindung ein scharfes Signal beobachtet ($R=CH_3$: (1), $\delta=3.25$, 3.46 ppm in CDCl_3 ; (7), $\delta=2.90$ ppm in C_6D_6). Eine elektronisch bedingte Konformationsänderung des Liganden kann somit alle experimentellen Befunde erklären^[7].

Komplexe zweiwertiger Übergangsmetalle mit (1) sind bereits früher beschrieben worden^[8, 9]. 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:

$(\text{CH}_3)_2\text{NC(S)C(S)N(CH}_3)_2$: 35846-78-9 /
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC(S)C(S)N(C}_2\text{H}_5)_2$: 13749-59-2 /
 $(\text{CH}_2)_4\text{NC(S)C(S)N(CH}_2)_4$: 54460-65-0 /
 $(\text{CH}_2)_5\text{NC(S)C(S)N(CH}_2)_5$: 24528-76-5 /
 $fac-(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Mo}(\text{CO})_4$: 17594-19-3 /
 $fac-(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$: 54460-81-0 /
 $fac-(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$: 17731-95-2 /
 $fac-(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$: 54460-82-1 /
 $cis-[(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})_2]\text{Mo}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$: 23526-71-8 /
 $cis-[(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})_2]\text{Mo}(\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3)_2$: 31264-80-9 /
(2): 12146-37-1 / (5): $R=CH_3$, $L=CO$: 54460-83-2 /
(6): $R=CH_3$, $L=CH_3\text{CN}$: 54460-84-3 /
(7): $R=CH_3$, $R'=n-C_4H_9$: 54517-21-4.

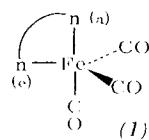
[1] Koordination und Konformation, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch Chemikalienspenden der BASF AG sowie der Farbwerke Hoechst AG und durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: H. tom Dieck u. K.-D. Franz, Angew. Chem. 87, 244 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14,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

- [2] J. A. McCleverty, Progr. Inorg. Chem. 10, 49 (1968).
 [3] B. Persson u. J. Sandström, Acta Chem. Scand. 18, 1059 (1964).
 [4] H. tom Dieck u. M. Form, unveröffentlicht.
 [5] G. N. Schrauzer, Accounts Chem. Res. 2, 72 (1969).
 [6] J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sulcliffe: High Resolution NMR Spectroscopy. Pergamon Press, Oxford 1965.
 [7] Das cyclische, nicht verdrillbare Dithioimid 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dithion ergibt einen „normalen“ Komplex (7) mit CO-Frequenzen bei 1800 und 1730 cm⁻¹ [4].
 [8] G. Peyronel, G. C. Pellaconi, A. Pignedoli u. G. Benetti, Inorg. Chim. Acta 5, 263 (1971).
 [9] D. M. Hart, P. S. Rolfs u. I. M. Kessinger, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 469 (1970).

Unsymmetrische Koordination eines symmetrischen 1,4-Diazabutadiens an Eisen(0)^[1]

Von Heindirk tom Dieck und Alexander Orlopp^[*]

Pentacarbonyleisen hat eine trigonal-bipyramidale Struktur und somit zwei prinzipiell unterscheidbare Ligandenpositionen. Olefine bevorzugen bei der Substitution erfahrungsgemäß die äquatoriale Position (e), n-Donoren die axiale Position (a)^[2]. Zweizähnige n-Donoren sollten daher ein a-e-Chelat (1) bilden, doch ließen sich bisher nie koordinationsbedingte Asymmetrien bei a priori symmetrischen Chelatliganden nachweisen. Außerdem zeigen zahlreiche trigonal-bipyramidale Fe⁰-Verbindungen fluktuierendes Verhalten^[3]!



Wir untersuchten die Reaktion von Carbonyleisenkomplexen mit 1,4-Diazabutadienen (2a)–(2i). Photolytisch aus Fe(CO)₅ oder thermisch aus Fe₂(CO)₉ erhält man leicht die luftraspurlichen, violetten [(3a), (3b)] oder roten [(3c)–(3i)] Tricarbonylkomplexe.

Die leicht löslichen Komplexe (3c)–(3i) ähneln sich weitgehend und zeigen trotz der potentiell verschiedenen Koordinati-

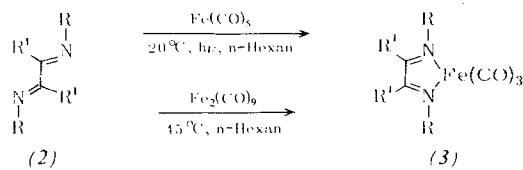


Tabelle 1. IR- und elektronenspektroskopische Daten der Komplexe (3).

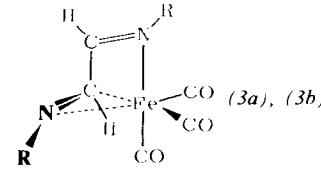
R'	R	ν_{CO} [a] [cm ⁻¹]	ν_{CN} [a] [cm ⁻¹]	ν_{max} [c] [cm ⁻¹]
(3a)	H	t-C ₄ H ₉	2016	1938
(3b)	H	Cl(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	2013	1935
(3c)	H	CH(CH ₃) ₂	2025	1950
(3d)	H	C ₆ H ₁₁	2020	1950
(3e)	H	C ₆ H ₄ —OCH ₃ -(p)	2036	1971
(3f)	H	C ₆ H ₃ —(CH ₃) ₂ -(2,6)	2041	1973
(3g)	H	C ₆ H ₄ —N(CH ₃) ₂ -(p)	2035	1970
(3h)	CH ₃	C ₆ H ₅	2032	1964
(3i)	CH ₃	C ₆ H ₄ —CH ₃ -(o)	2032	1967
			1958	19920

[a] IR in n-Hexan; [b] ν_{CN} unterhalb 1500 cm⁻¹ bzw. unter Aromatenbanden; [c] VIS/UV in n-Hexan.

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

tionsstellen (a, e) im NMR-Spektrum keine koordinationsbedingten Unterschiede der Ligandenhälfte R—N=C(R')—. Die wegen der anderen Farbe sowie eines abweichenden Solvatochromieverhaltens genauer untersuchten Komplexe (3a) und (3b) mit tertiären N-Substituenten ergaben hingegen erstaunliche Besonderheiten. Beide sind im Hochvakuum sublimier- oder destillierbare, monomere Verbindungen. Sie zeigen im IR-Spektrum außer den üblichen CO-Frequenzen eine intensive Bande im Doppelbindungsbereich (1680–1690 cm⁻¹), die anderen Komplexe (3) haben bis 1500 cm⁻¹ keine oder nur die für Aromaten typischen Banden, ähnlich wie auch die Molybdän(0)-Komplexe dieser Liganden^[4]. Im ¹H-NMR-Spektrum von (3a) und (3b) treten schließlich alle Signalgruppen der freien Liganden doppelt auf, die beiden Hälften müssen also infolge Koordination verschieden geworden sein. Besonders die starke Hochfeldverschiebung eines der beiden glyoxalischen Protonen erinnert an die Verschiebung olefinischer Protonen bei π -Komplexierung [(2a) in C₆D₆: δ =1.2 und 7.9 ppm (9:1); (3a) in C₆D₆: δ =1.44, 1.65, 6.35 und 8.01 ppm (9:9:1:1)]. Auch die extreme Verschiedenheit der glyoxalischen C-Atome im ¹³C-NMR-Spektrum von (3a) ($\Delta\delta$ =36.4 ppm) macht deutlich, daß die im freien Liganden identischen Molekülhälften infolge Koordination inäquivalent geworden sind^[5].

Die spektroskopischen Daten stützen eine Struktur von (3a) und (3b), in der ein C—C-verdrillter Ligand vorliegt. Eine axiale n_N-Bindung und eine äquatoriale $\pi_{\text{C}=\text{N}}$ -Donorbindung sind mit dem Auftreten einer isolierten C=N-Doppelbindung (IR) und der olefinkomplex-analogen Abschirmung eines Protons (NMR) in Einklang.



Der sterische Ursprung dieser Anomalie wird dadurch ange deutet, daß auch Biacetyl bis(imine) mit sekundären N-Substituenten solches Verhalten zeigen^[6]. In den bisher strukturell untersuchten Komplexen von Monoheterodienen wurde immer eine butadienartige Tetrahapto-Anordnung gefunden^[7].

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

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 54446-60-5 / (3b): 54446-61-6 / (3c): 54446-62-7 /
 (3d): 54446-63-8 / (3e): 54446-64-9 / (3f): 54446-65-0 /
 (3g): 54446-66-1 / (3h): 54515-24-1 / (3i): 54446-67-2 /
 (2a): 30834-74-3 / Fe(CO)₅: 13463-40-6 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4.

[1] Koordination und Konformation. 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. 2. Mitteilung: H. tom Dieck u. M. Form, Angew. Chem. 87, 245 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 4 (1975).