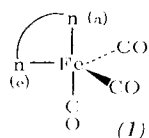


- [2] J. A. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.* 10, 49 (1968).
 [3] B. Persson u. J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* 18, 1059 (1964).
 [4] H. tom Dieck u. M. Form, unveröffentlicht.
 [5] G. N. Schrauzer, *Accounts Chem. Res.* 2, 72 (1969).
 [6] J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe: *High Resolution NMR Spectroscopy*. Pergamon Press, Oxford 1965.
 [7] Das cyclische, nicht verdrillbare Dithioamid 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. Pellacani, 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]. Zweizählige 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 luftempfindlichen, violetten [(3a), (3b)] oder roten [(3c)–(3i)] Tricarbonylkomplexe.

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

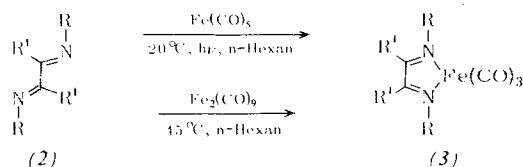


Tabelle 1. IR- und elektronenspektroskopische Daten der Komplexe (3).

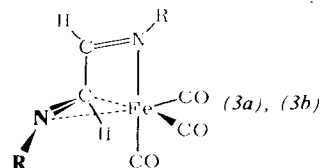
	R'	R	ν_{CO} [a]	ν_{CN} [a]	ν_{max} [c]
			[cm ⁻¹]		
(3a)	H	t-C ₄ H ₉	2016	1689	18400
(3b)	H	C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	2013	1683	18020
(3c)	H	CH(CH ₃) ₂	2025	[b]	20000
(3d)	H	C ₆ H ₁₁	2020	[b]	19800
(3e)	H	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)	2036	[b]	19570
(3f)	H	C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂ -(2,6)	2041	[b]	20260
(3g)	H	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(p)	2035	[b]	19160
(3h)	CH ₃	C ₆ H ₅	2032	[b]	19880
(3i)	CH ₃	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(o)	2032	[b]	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 Ligandenhälften 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 Verschiebenheit 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 inequivalent 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 angedeutet, daß auch Biacetylbis(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.

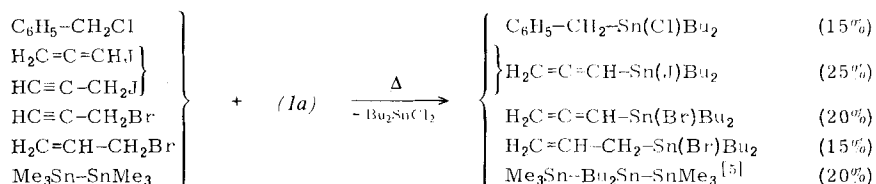
[1] Koordination und Konformation, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. 2. Mitteilung: H. tom Dieck u. M. Form, *Angew. Chem.* 87, 245 (1975); *Angew. Chem. international. Edit.* 14, Nr. 4 (1975).

- [2] H. Haas u. R. K. Sheline, J. Chem. Phys. 47, 2996 (1967).
 [3] E. L. Muetterties, MTP Int. Rev. Sci., Inorg. Chem. Ser. 1, 9, 37 (1972); B. E. Mann, Advan. Organometal. Chem. 12, 135 (1974).
 [4] I. W. Renk, Dissertation, Universität Frankfurt 1970.
 [5] D. Leibfritz u. H. tom Dieck, unveröffentlicht.
 [6] Diacetyl(bis(sek.-alkylimine) haben in Komplexen etwa den gleichen Raumbedarf wie Glyoxal(bis(tert.-alkylimine): H. tom Dieck u. I. W. Renk, Chem. Ber. 105, 1403 (1972).
 [7] E. Koerner von Gustorf, F. W. Grevels, C. Krüger, G. Olbrich, F. Mark, D. Schulz u. R. Wagner, Z. Naturforsch. 27b, 392 (1972); A. de Cian u. R. Weiss, Chem. Commun. 1968, 348; H. Kühn u. E. Weiss, persönliche Mitteilung.

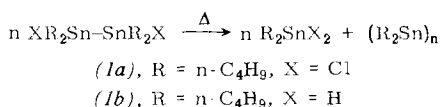
Dialkylstannandiyole (-stannylene)

Von Ulrich Schröer und Wilhelm P. Neumann[*]

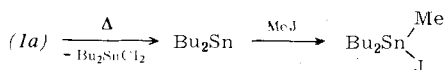
Nach den carbenanalogen Stannandiylen (Stannylene) R_2Sn wird seit Beginn der Organozinnchemie gesucht. Wir stießen



auf diese Problematik beim Studium von Poly- und Cyclostannanen durch die Beobachtung, daß die wachsende Polyzinn-Kette stets nur um ein Glied verlängert wird^[1], sowie aufgrund der leichten Zersetzung substituierter Distannane (1)^[2]. Jetzt haben wir gefunden, daß z. B. Tetrabutyl-1,2-dichlordistannan (1a) beim Erhitzen im geschlossenen Glasrohr (120–130°C; 7 h) quantitativ zu Bu_2SnCl_2 und einem (uneinheitlichen) roten Bu_2Sn -Polymer disproportioniert.



Die Vermutung, daß hierbei intermediär das Stannandiyol Bu_2Sn – sei es als freies Teilchen oder im Komplex eines Übergangszustandes^[3] – auftritt, fand eine Stütze darin, daß Zugabe von Methyljodid zur fast quantitativen Abfangreaktion unter Einschiebung in die C–J-Bindung führt.



Eine Folgereaktion eventuell zunächst entstehender Polystannane scheidet – wie Kontrollversuche ergaben^[4] – aus; $Bu_2Sn(Cl)Me$ und $Bu_2Sn(Cl)J$ sind nicht nachweisbar. Radikalkettenreaktionen können ausgeschlossen werden, da Radikalfänger wie Hydrochinon wirkungslos bleiben. Auch läuft die Umsetzung nicht schneller ab als der Spontanzerfall von (1a). Dieser wird durch UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner) sehr beschleunigt und ist sodann schon bei Raumtemperatur rasch.

Die Ausbeute an Einschiebungsprodukt (thermische Umsetzung) mit Alkyljodiden $R'J$ nimmt in der Reihe $R'=CH_3$

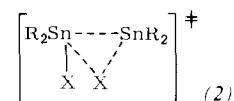
(85%), C_2H_5 (70%), n-C₃H₇ (50%), n-C₄H₉ (40%), n-C₅H₁₁ (30%) ab; zugleich entsteht wieder Polystannan. Der Effekt geht wohl auf die Konzentrationsverringerung c_{C-J} in dieser Reihe zurück und ist ebenso durch Verdünnung mit einem inerten Lösungsmittel zu erreichen. Wir schließen daraus sowie aus der Unabhängigkeit der Disproportionierungsgeschwindigkeit von der Anwesenheit eines Fängers auf das Auftreten von freiem, kurzlebigen Dibutylstannandiyol.

Alkyl-jodide ergeben höhere Insertionsausbeuten als -bromide, diese unter sonst gleichen Bedingungen höhere als -chloride (für $R'=n-C_3H_7$: 50, 30, 20%). Bei den Jodiden sinkt die Ausbeute in der Reihe n-Butyl > iso-Butyl > sec-Butyl (40, 35, 25%). Sowohl die Spaltbarkeit der Bindung im Fänger und dessen Konzentration als auch sterische Effekte beeinflussen also das Abfangen des kurzlebigen Stannandiyls.

Andere Alkylhalogenide sowie auch die Sn–Sn-Gruppe sind ebenfalls als R_2Sn -Fänger geeignet (Molverhältnis 6:1; 120 bis 139°C):

Hingegen reagieren Tolan, 1,4-Diphenyl-, 2,3-Dimethyl- oder 1,2,3,4-Tetraphenyl-butadien nicht mit dem Stannandiyol; es entsteht nur Polystannan. Mit Organozinnhydriden als Fänger erhielten wir, wie infolge von H–X-Austausch zu erwarten^[2], komplizierte Gemische.

Außer Cl und H bewährten sich auch andere Reste X in (1) als Abgangsgruppen. So ist die thermische Umsetzung mit CH_3J nach 7–8 h beendet für X=Cl bei 120–130, Br bei 90–100, J bei 75–85^[6], $OCOCH_3$ bei 80–90°C. Für den Beginn der Reaktion (bei ca. 60°C) ist sicherlich die Lockerung von X erforderlich, der einfachste Übergangszustand wäre (2).



Er ist wahrscheinlich komplizierter, da (1a) selbst 0.05–0.1 M in Benzol dimer vorliegt (Dampfdruck-Osmometer), verbrückt über Cl-Atome (Aufspaltung der Sn–Cl-Ramanlinie bei 250 cm^{–1}). Eine Lockerung von X in (1a) erreichten wir mit Butyllithium schon bei Raumtemperatur; dabei entstehen R_3SnX , LiX und die erwarteten Folgeprodukte von R_2Sn , mit Distannan als Fänger z. B. das Tristannan^[5, 7].

Eingegangen am 4. September 1974 [Z 139]

[1] W. P. Neumann, J. Pedain u. R. Sommer, Liebigs Ann. Chem. 694, 9 (1966). Über Cyclopentadienyl-stannylene wurde vor kurzem berichtet: H.-J. Albert u. U. Schröer, J. Organometal. Chem. 60, C 6 (1973); K. D. Bos, E. J. Bulten u. J. G. Noltes, ibid. 67, C 13 (1974).

[2] R. Sommer, B. Schneider u. W. P. Neumann, Liebigs Ann. Chem. 692, 12 (1966); J. Pedain, Dissertation, Universität Gießen 1965.

[3] Vgl. hierzu W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York 1971; G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967).

[4] Zumindest unter den von uns gewählten Bedingungen tritt also der von M. O. Nefedov u. M. N. Manakov [Angew. Chem. 78, 1039 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1021 (1966)] postulierte leichte Zerfall von Polystannanen in Stannylene nicht ein.

[*] Prof. Dr. W. P. Neumann und Dipl.-Chem. U. Schröer
 Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
 46 Dortmund-Eichlinghofen, August-Schmidt-Straße 6