

Fig. 1. Struktur von 4 im Kristall.

Wie andere hochverzweigte C<sub>1</sub>—C<sub>1</sub>-Kohlenwasserstoffe<sup>[1]</sup> liegt **4** in der D,L-gauche-Form vor. Die Tri-tert-butylsilylgruppen haben in Einklang mit empirischen Kraftfeldrechnungen<sup>[2]</sup> C<sub>3</sub>-Lokalsymmetrie. Während die zentrale C1—C2-Bindung nur ca. 150 pm lang ist, sind die Bindungen C1—Si1 und C2—Si2 mit 196 bzw. 200 pm deutlich gegenüber dem Normalwert (187 pm) verlängert. Die Bindungswinkel Si1C1C2 und Si2C2C1 sind mit 128.6 bzw. 126.9° stärker aufgeweitet als in allen bisher bekannten hochverzweigten Kohlenwasserstoffen.

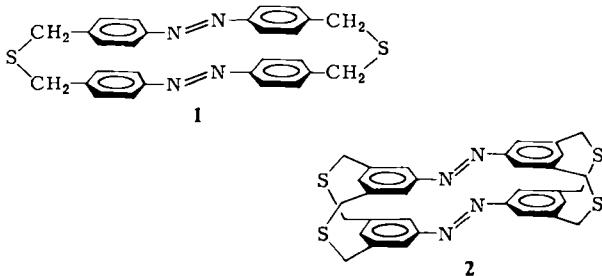
Eingegangen am 26. Juni 1981,  
in veränderter Fassung am 2. März 1982 [Z 82]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 973-979

[1] Ch. Rüchardt, H. D. Beckhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 429; zit. Lit.  
 [2] A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*. Academic Press, New York 1978; T. T. Tidwell, *Tetrahedron* 34 (1978) 1855; D. Lenoir, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27 (1979) 762; zit. Lit.  
 [3] M. Weidenbruch, W. Peter, C. Pierrard, *Angew. Chem.* 88 (1976) 26; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 43; M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter, R. Steichen, *J. Organomet. Chem.* 141 (1977) 9.  
 [4] R. J. Wroczynski, L. D. Iroff, K. Mislow, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 4236.  
 [7] R. J. Wroczynski, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3980.

## Phane des Azobenzols\*\*

Von Dieter Gräf, Helmut Nitsch, Dieter Ufermann, Gisela Sawitzki, Helmut Patzelt und Hermann Rau\*

Wir haben als erste Phane des Azobenzols 2,19-Dithia[3.3](4,4')-trans-diphenyldiazeno(2)phan **1** und 2,19,36,39-Tetrathia[3.3.3.3](3,3',5,5')-trans-diphenyldiaze-



[\*] Prof. Dr. H. Rau, Dr. D. Gräf, Dr. H. Nitsch, Dr. G. Sawitzki, Dr. H. Patzelt, Dr. Ufermann  
FG Physikalische Chemie, Institut für Chemie, Universität Hohenheim  
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

no(4)phan **2** hergestellt, um die Wechselwirkung der Elektronensysteme der Azobenzolophaneinheiten zu studieren und die *trans-cis*-Isomerisierung zu untersuchen. **1** und **2** sind potentielle Vorstufen von Molekülen mit Tetraazacyclobutaneinheit.

Cyclisierung von 4,4'-Bis(brommethyl)azobenzol mit Na<sub>2</sub>S (Verdünnungsprinzip)<sup>[1]</sup> ergab **1** als gelbes Pulver mit 40% Ausbeute (Rohprodukt 80%)<sup>[2a]</sup>. Ebenso<sup>[1]</sup> führte die alkalische Kondensation von 3,3',5,5'-Tetrakis(mercaptophenyl)azobenzol mit 3,3',5,5'-Tetrakis(brommethyl)azobenzol in hoher Verdünnung zu **2** (Rohausbeute 60%)<sup>[2b]</sup>.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[3]</sup> hat **1** Punktsymmetrie und parallele *trans*-Azogruppen; die Benzolringe sind ca. 20° gegeneinander geneigt. Bindungslängen und -winkel ähneln denen des Azobenzols. Der Abstand der Azogruppen beträgt 386 pm, der der Schwerpunkte der Benzolringe 357 pm (nur wenig mehr als die „Dicke“ des aromatischen π-Systems<sup>[4]</sup>).

Anders als bei 4,4'-Dimethylazobenzol **3** beobachtet man in den UV-Spektren von **1** und **2** (Fig. 1) eine Aufspaltung der π→π\*-Bande bei zunehmender Blauverschie-

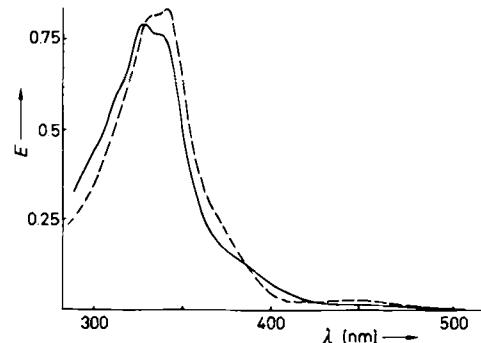


Fig. 1. Absorptionsspektren von **1** (---),  $c = 1.6 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Benzol, und **2** (—),  $c$  nicht bekannt, in Toluol.

bung der intensiven kurzweligen Teilbande (0-0-Übergang in **3**: 360 nm; **1**: 344 nm; **2**: 339 nm) und Rotverschiebung der typischen schwachen Phan-Bande (1: ca. 380 nm; 2: ca. 395 nm). Die Schwingungsstruktur der kurzweligen Teilbande ist charakteristisch für die Phane (Kriterium für die Isolierung) und als Folge der gegenüber einfachen Azobenzolen erhöhten Starrheit des Molekülgerüsts zu interpretieren. Die langwelligen n→π\*-Banden bei 450 nm werden mit zunehmender Planarität der Azobenzoleinheiten in der Reihe **3**→**1**→**2** schwächer; Wechselwirkungen zwischen den n-Orbitalensystemen sind nicht sicher festzustellen.

**1** und **2** werden durch Licht isomerisiert<sup>[5]</sup>. Damit ist die Möglichkeit der *trans-cis*-Photoisomerisierung von Azobenzolen durch Veränderung des Bindungswinkels am Stickstoff experimentell nachgewiesen.

Bei der kinetischen Analyse von Bestrahlungsversuchen in den sehr verdünnten Lösungen haben wir einen Hinweis auf eine mögliche Tetraazacyclobutanbildung erhalten. Wir untersuchen derzeit die Bestrahlung von Pulvern (Analyse durch photoakustische Spektroskopie) und von Kristallen (Röntgen-Strukturanalyse).

Eingegangen am 18. Juni 1980,  
in veränderter Fassung am 23. März 1982 [Z 91]

[1] V. Boekelheide, R. A. Hollins, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3201; F. Vögtle, U. Wolz, *Chem. Exp. Didakt.* 1 (1975) 15.

[2] a) 1: Nach Chromatographie an Sephadex LH 20 und  $\text{SiO}_2$  ( $40^\circ\text{C}$ , Dimethylformamid bzw. Benzol); Kristallisation durch langsames (ca. 8 Wochen) Verdampfen des Lösungsmittels Toluol; ab  $230^\circ\text{C}$  Rot, ab  $275^\circ\text{C}$  Dunkelrotfärbung, bis  $310^\circ\text{C}$  kein Schmelzen; Löslichkeit: in *n*-Hexan und  $\text{EtOH}$  ca.  $10^{-5}$  mol/L, in Toluol ca.  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/L, gut löslich in Säuren;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.43, 7.33, 7.13, 7.03$  (q, aromat. H), 3.89 (s,  $\text{CH}_2$ ); MS:  $m/z$  480, 194, 210, 120, 227, 254, 181, 240, 526, 135; FD-MS:  $m/z$  480; b) 2: ab  $250^\circ\text{C}$  Verfärbung, ca.  $290^\circ\text{C}$  Zers.; in *n*-Hexan und  $\text{EtOH}$  unlöslich, in Toluol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  spektroskopische Mengen in übersättigten Lösungen, trockene Proben lösen sich nicht; gut löslich in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CF}_3\text{COOH}$  unter langsamer Zersetzung;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , übersättigt):  $\delta = 7.31, 7.22$  (d, aromat. H (2:1)), 3.98 (s, br.,  $\text{CH}_2$ ); MS:  $m/z$  596, keine Fragmentierung; Hochauflösung [2c]:  $m/z$  596.1196 (ber.), 596.1195 (gef.); c) wir danken Dr. Rodzinski, Universität Stuttgart, für dieses Spektrum.

[3] G. Sawitzki, H. Rau, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 993.

[4] Zum Beispiel L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaka 1948, S. 172; L. S. Lermann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 49 (1963) 94.

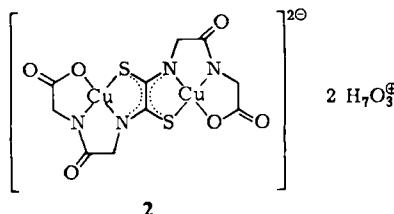
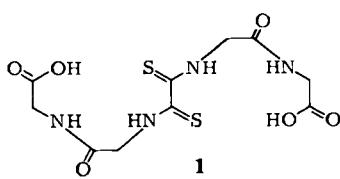
[5] E. Lüddecke, H. Rau, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

## Ein neuer Bischelat-Ligand mit zwei vierzähligen $N,N,O,S$ -Untereinheiten – Synthese und Eigenschaften seines zweikernigen $\text{Cu}^{II}$ -Komplexes

Von Jean Jacques Girerd und Olivier Kahn\*

Gegenwärtig wird vielerorts an der Synthese neuer Doppelchelatbildner gearbeitet<sup>[1]</sup>; diese und die entsprechenden zweikernigen Komplexe haben viele potentielle Anwendungsmöglichkeiten, z. B. bei der homogenen Katalyse, bei der Aktivierung kleiner Moleküle, in der Elektrochemie und als Modelle bioanorganischer Systeme. Darüber hinaus erhielt man über die Komplexe Einblick in den Mechanismus der Austauschwechselwirkungen zwischen Metall-Ionen<sup>[2]</sup>. Im Hinblick darauf sind solche Bischelat-Liganden von besonderem Interesse, die elektronische Effekte der Metall-Ionen auch über einen größeren Abstand vermitteln können. Wir entwickelten eine Strategie zur Synthese derartiger Systeme; dabei ist wichtig, daß die Brücke zwischen den beiden chelatbildenden Liganden Schwefelatome enthält<sup>[3]</sup>.

Wir berichten nun über die Synthese der Dicarbonsäure 1 aus Dithiooxamid  $\text{C}_2\text{S}_2(\text{NH}_2)_2$  und Glycylglycin  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$  (1:2). Nach Abspaltung von



[\*] Prof. Dr. O. Kahn, Dr. J. J. Girerd  
Laboratoire de Spectrochimie des Éléments de Transition  
ERA 672, Université de Paris Sud  
F-91405 Orsay Cedex (Frankreich)

sechs Protonen kann 1 als neuer Bischelat-Ligand mit zwei vierzähligen Untereinheiten fungieren. In der Tat reagiert  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit 1 zu dem zweikernigen  $\text{Cu}^{II}$ -Komplex 2, der in den üblichen protonischen Lösungsmitteln unlöslich ist; er löst sich jedoch mit leuchtend grüner Farbe in basischem Medium. Das UV/VIS-Spektrum weist Banden bei  $\lambda = 540$  ( $\varepsilon = 400$ ) und  $420$  nm (1100) auf, die einem d-d- bzw.  $\sigma(\text{s})\text{-d}_x\text{-d}_y$ -Übergang zuzuordnen sind.

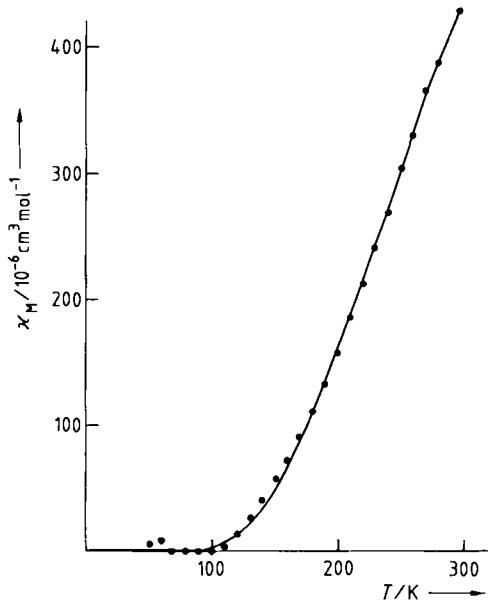


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_M$  von 2: • gemessene und für den nicht-koppelnden  $\text{Cu}^{II}$ -Anteil korrigierte Werte; — berechnete Kurve [4].

Die Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_M$  zwischen 50 und 300 K zeigt Figur 1; der Verlauf ist charakteristisch für einen zweikernigen  $\text{Cu}^{II}$ -Komplex mit sehr starker intramolekularer antiferromagnetischer Kopplung. Der Energieunterschied  $J$  zwischen Singulett- und Triplet-Zustand beträgt  $-630 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[4]</sup>. Diese magnetische Eigenschaft ähnelt der der zweikernigen Komplexe von *N,N'*-Bis(2-hydroxyethyl)dithiooxamid<sup>[3]</sup>. 2 enthält keine COOH- und NH-Protonen mehr, wie IR-spektroskopisch sichergestellt wurde. Die magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften von 2 sprechen für die in der Formel angegebene Struktur.

Eingegangen am 22. Juni 1981,  
in erweiterter Fassung am 8. März 1982 [Z 92]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 953–960

[1] Siehe z. B.: U. Casellato, P. A. Vigato, D. E. Fenton, M. Vidali, *Chem. Soc. Rev.* 8 (1979) 199; J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 49.

[2] Siehe z. B.: S. L. Lambert, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2683; J. Jaud, Y. Journaux, J. Galy, O. Kahn, *Nouv. J. Chim.* 4 (1980) 629.

[3] J. J. Girerd, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3034; C. Chauvel, J. J. Girerd, Y. Jeannin, O. Kahn, G. Lavigne, *ibid.* 18 (1979) 3015.

[4] Die beobachtete molare magnetische Suszeptibilität  $\chi_M$  wurde hinsichtlich des diamagnetischen Beitrags ( $-370 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) und eines geringen Anteils nicht-koppelnder  $\text{Cu}^{II}$ -Verunreinigung (dafür nahmen wir an, daß  $\chi_M$  dem Curieschen Gesetz  $N\beta^2 g^2 / 4kT$  folgt) korrigiert.  $\chi_M$  wurde dann mit folgendem Ausdruck angepaßt:

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT} \left[ 3 + \exp \left( -\frac{J}{kT} \right) \right]^{-1} + Na$$

$g$  beträgt 2.02 und  $Na$  ist zu vernachlässigen. Der in [3] definierte „Übereinstimmungsfaktor“ beträgt dann  $0.8 \cdot 10^{-4}$ .