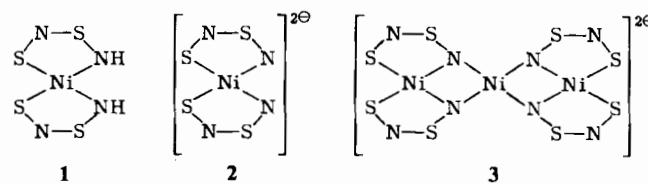


# $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Ni}_3\text{N}_8\text{S}_8]$ , ein neuartiger Dreikernkomplex mit Schwefel-Stickstoff-Liganden\*\*

Von Johannes Weiss\*

Durch Einwirkung von Alkalien auf den violetten, planaren Komplex  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  1 lassen sich braune bzw. rote Salze mit den Anionen  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)(\text{N}_2\text{S}_2)]^{2-}$  bzw.  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$  2 erhalten<sup>[1]</sup>. 2 kann nun seinerseits wieder als zweizähniger Ligand Komplexe bilden. So entsteht z. B. mit  $\text{Ni}^{2+}$  das Anion 3, ein Dreikernkomplex, in dem zwei Einheiten von 2 über ein weiteres Nickelatom miteinander verbunden sind.



Isoliert wurde 3 als stabiles, schwarzes Tetraphenylphosphoniumsalz  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Ni}(\text{NiN}_4\text{S}_4)_2]$  4. Dieses war zunächst unerwartet beim Versuch entstanden, aus dem nur schlecht kristallisierenden Kaliumsalz mit dem Anion 2<sup>[1]</sup> durch Umsetzung mit  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  ein besser kristallisierendes Salz mit größerem Kation herzustellen. Das dabei primär gebildete  $\text{K}[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)_2]$  wandelte sich beim Umkristallisieren aus Acetonitril in 4 um. Gezielt lässt sich 4 aus 1 und  $\text{NiCl}_2$  herstellen<sup>[2]</sup>. Die Verbindung 4 ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich schlecht in Methanol oder Aceton, besser in Acetonitril. Säurezugabe zu diesen rotbraunen Lösungen bewirkt sofort Zersetzung unter Rückbildung von 1.

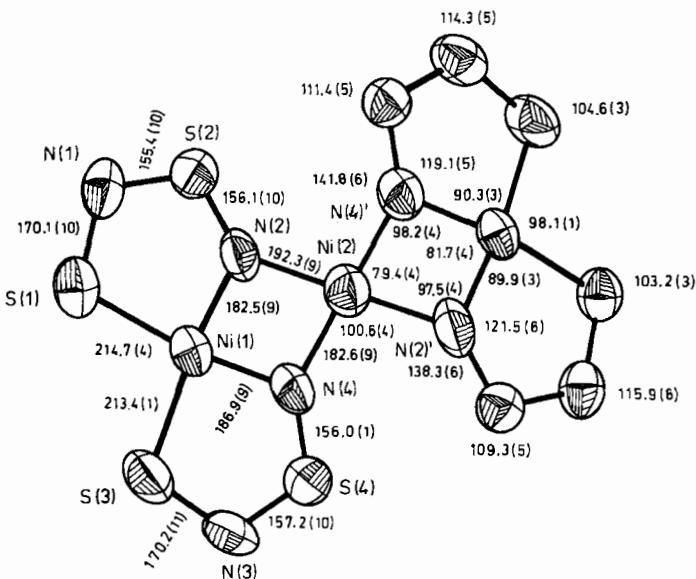


Abb. 1. Struktur des Anions 3 im Kristall des Tetraphenylphosphoniumsalzes 4. In der linken Hälfte des zentrosymmetrischen Anions sind die Bindungsängen [pm], in der rechten die Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ] angegeben. Raumgruppe  $P_{2_1}/a$ ,  $a = 1332.8(10)$ ,  $b = 1419.5(5)$ ,  $c = 1390.0(6)$  pm,  $\beta = 93.04(3)^{\circ}$ ,  $Z = 2$ ; 2271 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5\sigma(I)$ ,  $R = 0.065$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 50752, des Autors und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

[\*] Prof. Dr. J. Weiss

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] 15. Mitteilung über Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen. - 14. Mitteilung: H. Martan, J. Weiss, *Acta Crystallogr. C39* (1983) 959.

Abbildung 1 zeigt die Struktur des zentrosymmetrischen Anions 3. Ni(2) besetzt ein Symmetriezentrum, die Umgebung dieses zentralen Ni-Atoms ist somit planar. Die Abweichungen der Atome des einzelnen „Liganden“ von einer ausgleichenden Ebene sind gering, diese Ebenen sind jedoch zur Koordinationsebene von Ni(2) um jeweils  $17^{\circ}$  geneigt. Bindungsängen und -winkel im Liganden  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)]^{2-}$  sind gegenüber denen im Molekül 1<sup>[3]</sup> kaum verändert. Lediglich der Winkel S(1)-Ni(1)-S(3) ist um  $8^{\circ}$  vergrößert, der Winkel N(2)-Ni(1)-N(4) um  $11^{\circ}$  verkleinert.

Eingegangen am 20. Oktober,  
ergänzt am 16. Dezember 1983 [Z 597]

[1] J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 502 (1983) 165.

[2] Arbeitsvorschrift: 1 g 1 und 0.5 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden unter Erwärmen in 100 mL Methanol gelöst, unter Rühren werden dann langsam 2.9 g  $\text{Ph}_4\text{POH}$  in 50 mL Methanol zugetropft. Ohne weitere Wärmezufuhr wird noch 1 h gerührt. Der grün-schwarze Niederschlag (2.1 g) wird abfiltriert, mit 200 mL Acetonitril zum Sieden erhitzt, die Lösung abgesaugt und nach dem Abkühlen im Kühlschrank aufbewahrt. Nach einigen Stunden bilden sich ca. 680 mg kleine, dunkle, luftbeständige Kristalle,  $F_p = 245 - 247^{\circ}\text{C}$ .

[3] K. F. Mayer, J. Weiss, *Acta Crystallogr. B34* (1978) 1999.

## Kronenether-Metallkomplex-Wechselwirkung in der zweiten Koordinationssphäre: Additionsverbindungen aus kationischen Rhodiumkomplexen und Dibenzo-[3n]kronen-n\*\*

Von Howard M. Colquhoun, Simon M. Doughty, J. Fraser Stoddart\* und David J. Williams

Dibenzo-Kronenether des Typs DB<sub>3</sub>nC<sub>n</sub> ( $n = 6-12$ ) bilden stabile Addukte mit  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ , in denen der Ligand 2,2'-Bipyridin (bpy) als  $\pi$ -Acceptor an Charge-Transfer-Wechselwirkungen mit den Benzolringen ( $\pi$ -Donoren) beteiligt ist<sup>[1]</sup>. Bei Strukturuntersuchungen an 1:1-Addukten aus DB<sub>3</sub>nC<sub>n</sub>-Rezeptoren<sup>[2]</sup> und den Rhodium(I)-Komplexen<sup>[2]</sup>  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$  sowie  $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2]^+$  haben wir jetzt gefunden, daß im Falle der Kronenether DB<sub>24</sub>C<sub>8</sub> und DB<sub>30</sub>C<sub>10</sub> auch die Liganden 1,5-Cyclooctadien (cod) oder Norbornadien (nbd) eine Anordnung bevorzugen, bei der sie sandwichartig von den beiden Benzolringen des Rezeptormoleküls umgeben sind. Die stereochemischen Verhältnisse geben sich in <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Befunden für den Lösungszustand zu erkennen und werden durch Röntgen-Strukturanalysen<sup>[3]</sup> an kristallinen PF<sub>6</sub>-Salzen<sup>[2]</sup> der Addukte bestätigt (vgl. Abb. 1 und 2). Die bemerkenswerten Struktureigenschaften der Rezeptoren sind daher unter einem allgemeineren Aspekt zu betrachten, als wir zunächst vermutet hatten<sup>[1]</sup>.

Von den gemeinsamen Merkmalen dreier röntgenographisch untersuchter Additionsverbindungen (vgl. Abb. 1 und 2) seien hervorgehoben: (a) Die beiden *cis*-NH<sub>3</sub>-Liganden sind ausnahmslos über einem Strang des cyclischen Polyethers gespreizt; auch die Kristallstrukturen von  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB}_3\text{nC}_n]^{\pm}\text{PF}_6^{\mp}$  ( $n = 8, 10$ )<sup>[1]</sup> zeigen dieses

[\*] Dr. J. F. Stoddart, S. M. Doughty  
Department of Chemistry, The University  
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. H. M. Colquhoun  
New Science Group, Imperial Chemical Industries PLC, Runcorn  
Dr. D. J. Williams  
Chemical Crystallography Laboratory, Imperial College, London

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (United Kingdom) unterstützt.

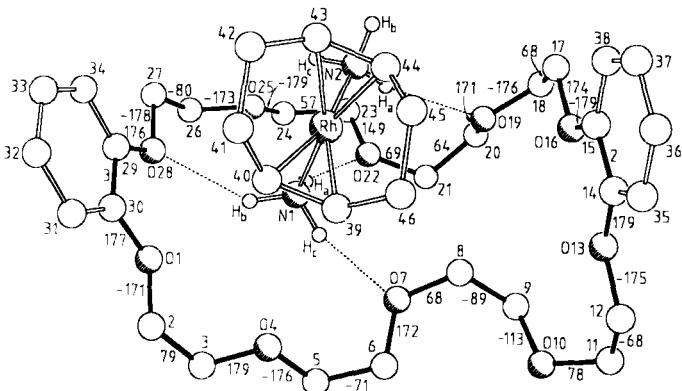


Abb. 1. Struktur von  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB30C10}] \text{PF}_6$  im Kristall. Die Torsionswinkel [ $^{\circ}$ ] O-C-C-O und C-C-O-C im 30gliedrigen Ring sind angegeben. Für die vier kürzesten Wasserstoffbrücken betragen die Abstände [ $\text{\AA}$ ] N···O und H···O sowie die Winkel [ $^{\circ}$ ] zwischen COC-Ebenen und HO-Vektoren und N-H···O:  $[\text{N}(1) \cdots \text{O}(22)]\text{H}_a$  3.19, 2.30, 3, 154;  $[\text{N}(1) \cdots \text{O}(28)]\text{H}_b$  3.16, 2.37, 45, 139;  $[\text{N}(1) \cdots \text{O}(7)]\text{H}_c$  2.96, 2.06, 42, 155;  $[\text{N}(2) \cdots \text{O}(19)]\text{H}_a$  3.18, 2.29, 40, 155. Die Abstände [ $\text{\AA}$ ] zwischen Ausgleichsebenen der Benzolringe und cod-H-Atomen betragen: [Ring (29/30)···H],  $\text{H}_a(40)$  2.61,  $\text{H}_c(41)$  2.98,  $\text{H}_c(42)$  3.33; [Ring (14/15)···H],  $\text{H}_a(44)$  3.13,  $\text{H}_c(45)$  2.87,  $\text{H}_c(46)$  3.19.

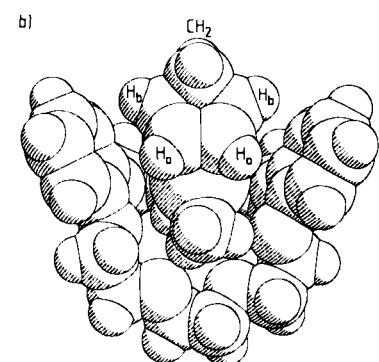
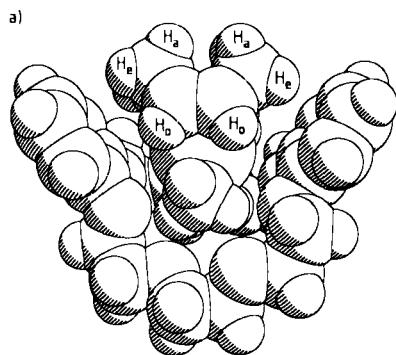


Abb. 2. Computerzeichnung nach den Ergebnissen der Röntgen-Strukturanalyse von a)  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}]^{\oplus}$  und b)  $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}]^{\oplus}$ .

**Charakteristikum.** (b) Das Potential der beiden  $\text{NH}_3$ -Liganden für Wasserstoffbrücken zum Polyether wird nicht voll ausgeschöpft (in allen drei Strukturen sind insgesamt nur zwei Abstände N-H···O kleiner als 3  $\text{\AA}$ ); in den Strukturen der Addukte von Ammin-Übergangsmetallkomplexen mit 18C6 und DB18C6 wurden beträchtlich kürzere Abstände N-H···O gefunden<sup>[4]</sup>. (c) Die organischen  $\pi$ -Liganden cod sowie nbd sind stets annähernd parallel zwischen den beiden Benzolringen von DB24C8 oder DB30C10 angeordnet, obwohl keine stabilisierenden Wechselwirkungen – wie der Charge-Transfer<sup>[11]</sup> in  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB3nCn}] \text{PF}_6$  – zu erkennen sind.

Aus den in Abbildung 1 angegebenen Abständen und den drei kürzesten Abständen N-H···O von 3.03, 3.13

und 3.34  $\text{\AA}$  in  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}] \text{PF}_6$  und 2.95, 3.01 sowie 3.27  $\text{\AA}$  in  $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}] \text{PF}_6$  ist zu schließen, daß die Stabilität der Addukte durch die Gesamtheit mehrerer sehr schwacher Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatischer Wechselwirkungen zustandekommt. In beiden DB24C8-Addukten weicht eine der vier phenolischen Oxymethylen-Einheiten des Rezeptors von der gewohnten Coplanarität<sup>[1,5]</sup> mit dem Benzolring ab, so daß ihr O-Atom unter annähernd trigonaler Koordination eine Wasserstoffbrücke zu einem der  $\text{NH}_3$ -Liganden am Metallatom bilden kann. Es ist unklar, ob zur Adduktstabilität anziehende Wechselwirkungen<sup>[6]</sup> zwischen dem cod- oder nbd-Liganden des Rhodiumkomplexes und den Benzolringen in DB30C10 oder DB24C8 beitragen, da die Abstände zwischen einigen nicht verbundenen Atomen Werte haben, die ungefähr der Summe der van-der-Waals-Radien entsprechen.

Im wesentlichen bleibt die Adduktstruktur beim Übergang vom Kristall zur Lösung erhalten, wie der anisotrope diamagnetische Abschirmeffekt der Benzolringe auf die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der cod- oder nbd-Liganden am Metallatom erkennen läßt. So werden in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Addukte  $[\text{Rh}(\text{L})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB3nCn}] \text{PF}_6$ , L = cod oder nbd,  $n=6-12$ , beim Vergleich mit den Spektren der entsprechenden 1:1-Addukte des Kronenethers 18C6 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  signifikante Hochfeld-Verschiebungen für alle cod- bzw. nbd-Protonen beobachtet (Abb. 3). Diese Verschiebungen sind am größten für  $\text{H}_e$  im cod-Ligand sowie  $\text{H}_b$  im nbd-Ligand, wenn der Rezeptor DB24C8 ist. Sie gehen einher mit geringen Tieffeld-Verschiebungen für die aromatischen  $\text{C}_6\text{H}_4$ -Protonen relativ zu den Singulett-Signalen dieser Protonen in den freien Kronenethern DB3nCn bei  $\delta=6.87-6.90$ . Auch diese Verschiebungen erreichen ihr Maximum für beide Serien der Addukte, wenn DB24C8 der Rezeptor ist.

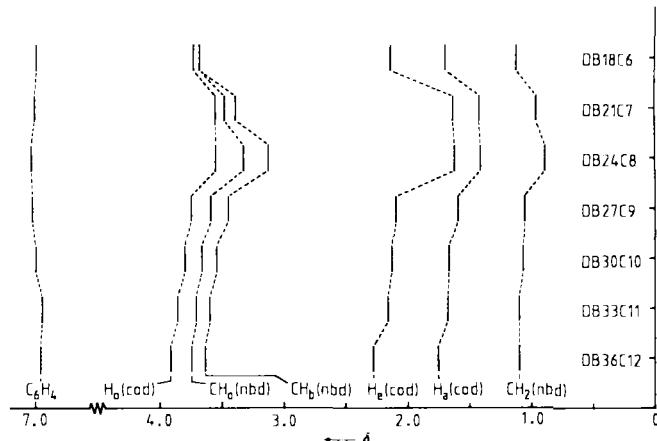


Abb. 3. Partielles  $^1\text{H-NMR}$ -Liniendiagramm für die Komplexe  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB3nCn}] \text{PF}_6$  und  $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB3nCn}] \text{PF}_6$ . Die Bezeichnung der Ligandenprotonen entspricht der in Abbildung 2, die Singulettsignale für die Benzoprotonen beziehen sich auf  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB3nCn}] \text{PF}_6$ .

Qualitative NOE-Messungen von bei 400 MHz aufgenommenen Differenzspektren bestätigen, daß die Struktur von  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}] \text{PF}_6$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung der Struktur im festen Zustand (Abb. 2a) ähnlich ist. Einstrahlung der Resonanzfrequenzen für  $\delta=1.62$  und 3.54 in getrennten Experimenten bewirkt jeweils eine Intensitätssteigerung sowohl für die  $\text{C}_6\text{H}_4$ -Signale bei  $\delta=7.03$  als auch für die anderen cod-Signale. Einstrahlung der Resonanz-

frequenz für die aromatischen Protonen hat den erwarteten wechselseitigen Effekt auf die Signale bei  $\delta = 1.62$  und  $3.54$ , nicht jedoch auf das Signal bei  $\delta = 1.41$ . Diese intramolekularen Nuclear-Overhauser-Effekte sichern auch die Signalzuordnung in Abbildung 3.

Eingegangen am 22. November 1983 [Z 629]

- [1] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, R. Zarzycki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1051; H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, *Isr. J. Chem.*, im Druck.

[2] Experimentelles: Die Kronenether DB18C6 und DB24C8 wurden von der Fa. Aldrich bezogen; DB21C7, DB27C9, DB30C10, DB33C11 und DB36C12 wurden nach einem mehrstufigen Verfahren (vgl. [1]) synthetisiert. Die Komplexe  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$ ,  $\text{Fp} = 209-215^\circ\text{C}$ , und  $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$ ,  $\text{Fp} = 159-164^\circ\text{C}$ , wurden aus  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (R. B. King, *Organometal. Synth.* 1 (1965) 132) bzw.  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  (E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1959, 3178) durch Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  ( $\rho = 0.88$ ) und danach mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  hergestellt. Die kristallinen Addukte  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB30C10}][\text{PF}_6]$ ,  $\text{Fp} = 95-100^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}][\text{PF}_6]$ ,  $\text{Fp} = 135-145^\circ\text{C}$ , und  $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}][\text{PF}_6]$ ,  $\text{Fp} = 118-129^\circ\text{C}$ , wurden durch Überschichten ihrer Lösungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  mit Diethylether (Stöchiometrie 1:1) erhalten. Alle neuen Kronenether, Komplexe und kristallinen Addukte ergeben konkrete Elementaranalysen und wurden durch spektroskopische Daten charakterisiert.

[3] Kristalldaten:  $[\text{RhC}_8\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_{10}][\text{PF}_6]$ , monoklin,  $a = 9.268(2)$ ,  $b = 34.335(7)$ ,  $c = 13.421(3)$  Å,  $\beta = 93.92(2)^\circ$ ,  $V = 4261$  Å $^3$ , Raumgruppe P2 $_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho = 1.45$  g cm $^{-3}$ . -  $[\text{RhC}_8\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8][\text{PF}_6]$ , monoklin,  $a = 9.195(3)$ ,  $b = 29.380(9)$ ,  $c = 13.900(6)$  Å,  $\beta = 93.04(3)^\circ$ ,  $V = 3750$  Å $^3$ , Raumgruppe P2 $_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho = 1.49$  g cm $^{-3}$ . -  $[\text{RhC}_8\text{H}_8(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8][\text{PF}_6]$ , orthorhombisch,  $a = 15.427(3)$ ,  $b = 18.739(3)$ ,  $c = 25.458(5)$  Å,  $V = 7360$  Å $^3$ , Raumgruppe Pbca,  $Z = 8$ ,  $\rho = 1.49$  g cm $^{-3}$ . Diffraktometer Nicolet R3m, Graphit-Monochromator,  $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan. Strukturlösung mit Schweratommethoden, anisotrop Verfeinerung bis  $R = 0.034$ , 0.043 bzw. 0.047 für 3915, 3401 bzw. 2984 unabhängige Reflexe [ $\theta < 50^\circ$ ,  $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$ ]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] H. M. Colquhoun, D. F. Lewis, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 607.

[5] H. M. Colquhoun, E. P. Goodings, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1140.

[6] S. Zushi, Y. Kodama, Y. Fukuda, K. Nishihata, M. Nishio, M. Hirota, J. Uzawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 2113.

## **Metalltemplate zur symmetrischen [2 + 2]-Dimerisierung von Keteniminen\*\***

Von Rudolf Aumann\*, Heinrich Heinen und Carl Krüger

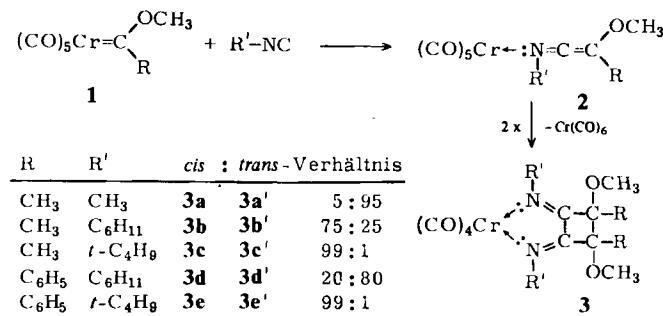
Übergangsmetall-Carbenkomplexe 1 vom Fischer-Typ reagieren mit Isocyaniden unter Insertion in die M=C-Bindung glatt zu Keteniminkomplexen 2<sup>[1-3]</sup>, aus denen sich mit einem weiteren Äquivalent Isocyanid<sup>[2]</sup> oder mit Pyridin bisher nicht bekannte Ketenimine freisetzen lassen. Im Komplex ist die Reaktivität von Ketenimin-Liganden umgepolt: Nucleophile (z. B. CH<sub>3</sub>OH) werden am terminalen, nicht jedoch – wie beim freien Ketenimin – am zentralen Kohlenstoffatom addiert<sup>[2]</sup>. Ein nucleophiler Angriff bewirkt gleichzeitig die Wanderung des Cr(CO)<sub>5</sub>-Rests vom Stickstoff- zum zentralen Kohlenstoffatom<sup>[1,2]</sup>, wobei Aminocarbenkomplexe entstehen. Unter bestimmten Voraussetzungen können Aminocarbenkomplexe auch ohne Addition von Nucleophilen durch (radikalisch indu-

[\*] Prof. Dr. R. Aumann, Ing. Chem. H. Heinen  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

**Prof. Dr. C. Krüger**  
**Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr**

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

zierte) Isomerisierung der Keteniminkomplexe erhalten werden<sup>[1,2]</sup>.



Die Thermolyse von **2** führt unter neuartiger, symmetrischer [2 + 2]-Dimerisierung der Ketenimin-Liganden zu 1,2-Bis(imino)cyclobutanen. Offenbar geschieht dies unter Einfluß eines Metalltemplates, da die Dimerisierung freier Ketenimine zu Azetidinen, Diazetidinen oder offenkettigen Produkten<sup>[4]</sup> führt. Die Verbindungen **2** reagieren bereits bei schwachem Erwärmen unter Dismutierung zu Cr(CO)<sub>6</sub> und tiefblauen Cr(CO)<sub>4</sub>-Komplexen **3**, die ein 1,2-Bis(imino)cyclobutan als Chelatligand enthalten. Diese Komplexe **3** entstehen jeweils als *cis/trans*-Isomerenpaar (bezüglich der Bindung zwischen den beiden sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atomen des Vierrings, vgl. Abb. 1). Mit zunehmendem Raumbedarf des Substituenten R' wird die Reaktion langsamer und ergibt mit höherer Selektivität das *cis*-Produkt.

Die spektroskopischen Daten von  $3^{(5)}$  stimmen gut mit denen anderer Diazabutadienkomplexe<sup>[6]</sup> überein.

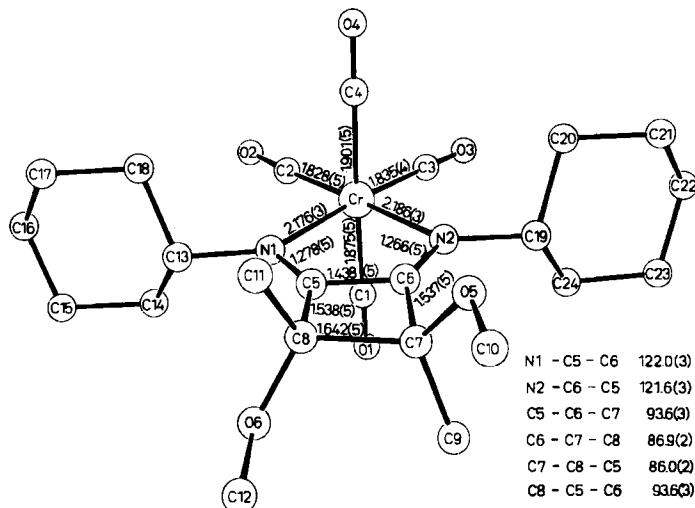


Abb. 1. Molekülstruktur des Chromkomplexes 3b' im Kristall mit ausgewählten Abständen [Å] und Winkeln [°]. Kristalldaten: Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14),  $a = 14.380(3)$ ,  $b = 9.786(2)$ ,  $c = 19.192(4)$  Å,  $\beta = 102.65(2)$  °,  $V = 2635.20$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.256$  g cm<sup>-3</sup>;  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 4.59$  cm<sup>-1</sup>,  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.056$ ; 5958 Reflexe gemessen, davon 3283 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 298 verfeinerte Parameter. - Eine starke Spannung des Vierrings im Chelatliganden äußert sich sowohl in einer ungewöhnlich langen CC-Bindung im Ring (C7-C8 1.642(5) Å) als auch in einer Abweichung von der Planarität des Systems N1-C5-C6-N2: C7 -0.09 Å, C8 +0.11 Å. Axiale und äquatoriale Metall-Kohlenstoff-Abstände am oktaedrisch koordinierten Cr-Atom unterscheiden sich um 0.06 Å. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50679, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Verbindungen 3 sind in einem Eintopfverfahren<sup>[7]</sup> leicht zugänglich und relativ stabil. Man kann sie als Depotverbindung der 1,2-Bis(imino)cyclobutane betrachten