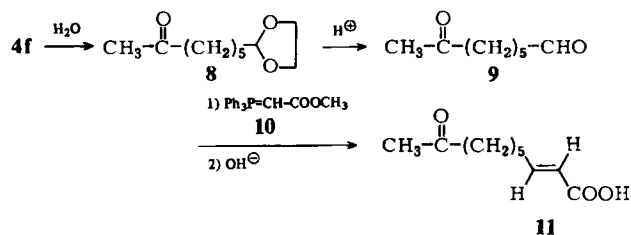


Ausbeute bezogen auf **8**, Fp = 52°C), die damit relativ einfach zugänglich wird^[12].



Allgemeine Arbeitsvorschrift

4: Aus 0.97 g (40 mmol) Magnesiumspänen und 40 mmol Alkylhalogenid (vorzugsweise -bromid) stellt man eine Grignard-Lösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) her (Endvolumen 150 mL). Unter N₂ tropft man zu der siedenden Lösung innerhalb von 8–10 h 9.06 g (30 mmol) **1**, gelöst in 150 mL THF, und erhitzt anschließend noch 2 h unter Rückfluß (bei **4g**: Reaktionstemperatur 40°C, Zutropfdauer 4 h, 2 h bei 40°C rühren). – Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 60 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen, die wäßrige Phase abgetrennt und das Solvens abgezogen. Den Rückstand verteilt man zwischen je 150 mL Dichlormethan und Wasser, extrahiert die wäßrige Phase mit Dichlormethan und wäscht die vereinigten organischen Extrakte mit wenig Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand entweder aus Essigester unter Etherzusatz umkristallisiert oder an Kieselgel 60 chromatographiert [Säulenhöhe 20 cm, Durchmesser 4 cm; Hexan/Ether (3:1) eluiert zunächst Kohlenwasserstoff-Verunreinigungen, Ether/Dichlormethan (1:1) eluiert **4**].

Eingegangen am 14. Dezember 1984,
ergänzt am 25. Januar 1985 [Z 1110]

- [1] H. J. Bestmann, D. Sandmeier, *Chem. Ber.* 113 (1980) 274; Übersicht: H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 349.
- [2] Weitere Methoden zur Umwandlung von **2** in Ketone vgl. A. S. Kende, D. Scholz, J. Schneider, *Synth. Commun.* 8 (1978) 59; K. Utimoto, Y. Wakabayashi, Y. Shishiyama, M. Inoue, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4279.
- [3] Weitere Methoden zur Synthese von Acylyliden und deren Reaktion vgl. H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77 (1965) 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 645; H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Fortschr. Chem. Forsch.* 20 (1971) 1.
- [4] A. Fujiwara, H. Takahashi, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 35 (1962) 2042.
- [5] H. J. Bestmann, B. Arnason, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1513.
- [6] Zum sterischen Verlauf der Wittig-Reaktion vgl. H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 771.
- [7] Von allen neuen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen sowie ¹H-NMR-, ³¹P-NMR- und Massenspektren vor.
- [8] R. Luft, *Ann. Chim.* 4 (1959) 745.
- [9] M. Schwarz, R. W. Waters, *Synthesis* 1972, 567.
- [10] Übersicht: H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Chem. Phys. Lipids* 24 (1979) 335.
- [11] M. Barbier, M. F. Hügel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961 I, 951.
- [12] Weitere Synthesen vgl. H. J. Bestmann, R. Kunstmann, H. Schulz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 33; T. Fujisawa, T. Sato, T. Itoh, *Chem. Lett.* 1982, 219.

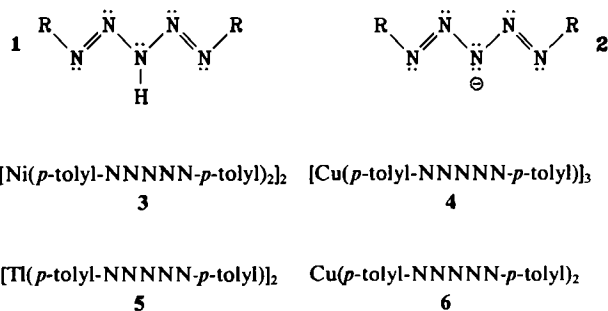
Komplexe von 1,5-Di(*p*-tolyl)-1,4-pentaazadien-3-id, Kristallstrukturen von [Cu(tolylNNNNNtolyl)]₃ und [Ni(tolylNNNNNtolyl)]₂**

Von Johannes Beck und Joachim Strähle*

Geeignet substituierte 1,4-Pentaazadiene sind bei Raumtemperatur stabil^[1,2]. Wir studierten Reaktionen von 1,5-Diaryl-3-methylpentaazadienen mit Verbindungen von

Molybdän in verschiedenen Oxidationsstufen. Hierbei tritt stets eine Spaltung der N₅-Kette ein. Bei der Umsetzung mit MoCl₅ erhielten wir als Hauptprodukt Arendiazoni-umhexachloromolybdat(v).

In 3-Stellung unsubstituierte 1,5-Diaryl-pentaazadiene **1** haben aziden Charakter. In wäßrigem Ammoniak wird daher leicht das Pentaazadienid-Ion **2** gebildet. Aus derartigen Lösungen können durch Zugabe von Amminmetallkomplexen die entsprechenden 1,5-Diaryl-pentaazadienidokomplexe ausgefällt werden. Bisher konnten wir Komplexe mit einwertigen Ionen von Tl, Cu und Ag, zweiwertigen Ionen von Mn, Ni, Zn, Cd, Pd und Cu sowie von dreiwertigem Cobalt erhalten und die Kristallstrukturen von **3**, **4** und **5**^[3] aufklären.



Das dimere Bis(1,5-ditolyl-1,4-pentaazadien-3-ido)nickel(**11**), **3**, entsteht aus ammoniakalischer Lösung in Form eines braunen, kristallinen Pulvers^[4]. Es ist paramagnetisch, bei Raumtemperatur beträgt $\mu = 3.1$ B.M., entsprechend zwei ungepaarten Elektronen pro Metall-Ion. Der Komplex zersetzt sich bei 120°C.

Aus einer Tetrahydrofuran(THF)/*n*-Hexan-Mischung kristallisieren monokline Einkristalle der Zusammensetzung **3** · THF. Daneben wird noch eine trikline und eine tetragonale Modifikation beobachtet. Die Strukturbestimmung^[5] (Abb. 1) zeigt, daß in 3 vier N₅-Zickzackketten, deren Längsachsen parallel verlaufen, jeweils zwei Ni²⁺-Ionen verzerrt oktaedrisch koordinieren. An der Koordination sind die Atome N1, N3 und N5 jeder N₅-Kette beteiligt. Die Oktaederbasis wird von zwei chelatartig gebundenen N₃-Fragmenten gebildet. Der zugehörige mittlere Win-

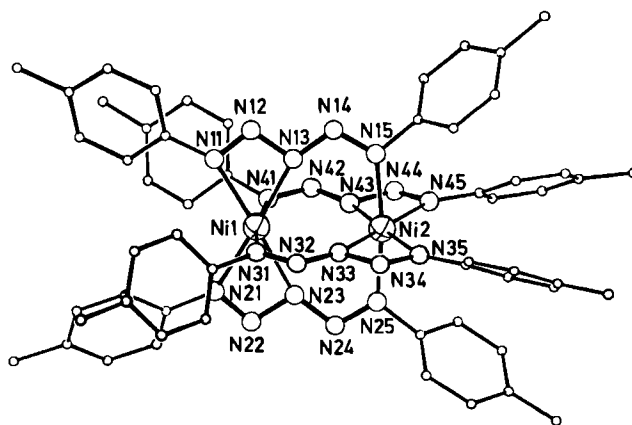


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ni–N 205.2(3) bis 214.0(3), N1–N2 127.2(4) bis 128.2(4), N2–N3 133.8(4) bis 135.8(4), N3–N4 134.2(4) bis 138.7(4), N4–N5 126.9(4) bis 129.3(4), Ni1–Ni2 331.0(1); N–N–N 104.4(3) bis 113.5(3). Die erste der beiden Ziffern der N-Atome in der Abbildung bezieht sich auf die Kette, die zweite, im Text nur aufgeführte auf das jeweilige N-Atom in der Kette.

[*] Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. J. Beck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

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

kel N-Ni-N im Chelatring ist mit 59.3° relativ klein, während die benachbarten Winkel in der Oktaederbasis mit 117 bis 125° gegenüber dem Idealwert aufgeweitet sind. Die NiN-Abstände innerhalb der Basis betragen 213 pm. Zu den Oktaederspitzen sind die Abstände mit 207 pm etwas kürzer. Die Ni-N-Abstände sprechen für kovalente Einfachbindungen, wie sie auch in Amminnickelkomplexen^[6,7] und in dimerem Bis(1,3-diphenyltriazen)nickel(II)^[8] gefunden werden.

Bei der Umsetzung einer ammoniakalischen Lösung von 1,5-Ditolylpentaazadien mit Tetraamminkupfer(II)-Ionen bildet sich zunächst ein brauner Niederschlag von **6**. Diese Cu(II)-Verbindung löst sich leicht in fast allen organischen Solventien. Unabhängig vom Lösungsmittel tritt beim Erhitzen N_2 -Entwicklung und Reduktion zu **4** ein. Die Farbe der Lösung wird dabei tiefrot. Aus THF/*n*-Hexan kristallisiert monoklines $4 \cdot \text{THF} \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_{14}$ ^[9] in Form roter, pseudohexagonaler Plättchen. Es ist an Luft stabil, zersetzt sich jedoch im Unterschied zu **3**·THF beim Erhitzen auf 160°C explosionsartig und zeigt schwachen Paramagnetismus; das magnetische Moment erhöht sich zwischen 113 und 303 K von 0.33 auf 0.52 B.M. pro Cu^+ -Ion.

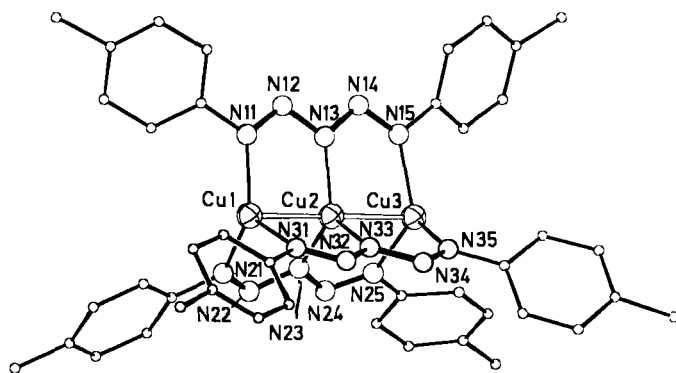


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Cu1–N1 200.6(5) bis 205.2(6), Cu2–N3 194.1(5) bis 195.2(6), Cu3–N5 202.7(5) bis 205.0(5), Cu1–Cu2 234.8(2), Cu2–Cu3 235.8(2), N1–N2 126.7(6) bis 127.2(7), N2–N3 132.4(7) bis 135.4(7), N3–N4 132.0(6) bis 134.2(7), N4–N5 127.1(6) bis 129.6(6), Cu1–Cu2–Cu3 180.00(1), N1–Cu1–N1 114.0(2) bis 123.1(2), N3–Cu2–N3 116.6(2) bis 121.7(2), N5–Cu3–N5 114.7(2) bis 122.4(2), N–N–N 109.7(6) bis 113.9(6). Die erste der beiden Ziffern der N-Atome in der Abbildung bezieht sich auf die jeweilige Kette, die zweite, im Text nur aufgeführte auf das jeweilige N-Atom in der Kette.

In **4**^[10] (Abb. 2) koordinieren drei N_5 -Zickzackketten mit N1, N3 und N5 drei linear angeordnete Cu^+ -Ionen, so daß jedes eine trigonal-planare Umgebung erhält. Die Cu–N-Abstände zu den äußeren Atomen N1 und N5 sind im Mittel mit 203.6 pm etwas länger als die Abstände zu den stärker basischen Atomen N3 (mittlerer Abstand Cu2–N3: 194.5 pm). Sie entsprechen weitgehend der Summe der Kovalenzradien (202 pm,^[11]) sowie den Cu–N-Abständen im tetrameren (1,3-Dimethyltriazen)kupfer(II)^[12] und im dimeren (1,3-Diphenyltriazen)kupfer(II)^[13]. Die Cu–Cu-Abstände in der linearen Cu_3^{3+} -Kette von **4** sind mit 234.8 und 235.8 pm die kürzesten bisher gefundenen Werte in Cu^+ -Komplexen. Vergleichbare Cu–Cu-Abstände von etwa 242 bis 246 pm werden beispielsweise in Alkyl-^[14] und Arylkupfer(II)-Verbindungen^[15] oder im Iodocuprat Cu_3I_4 ^[16] gefunden. Es ist noch nicht

völlig geklärt, ob derart kurze Cu–Cu-Abstände mit bindenden Wechselwirkungen interpretiert werden können. Denkbar ist im Fall der Cu_3^{3+} -Einheit eine dsp^3 -Hybridisierung der Cu-Atome, so daß zwei Cu–Cu-Bindungen gebildet werden können und jedes der äußeren Cu-Atome noch ein ungepaartes Elektron hat. Die beobachteten magnetischen Eigenschaften sind mit diesem Modell in Einklang, wenn man eine antiferromagnetische Kopplung annimmt. Allerdings sind die endständigen Atome Cu1 und Cu3 jeweils etwa 18 pm aus der Ebene der drei koordinierenden N-Atome herausgerückt, was auf eine Abstoßung zwischen den Cu-Atomen hinweist.

Im dimeren Ti^{III} -Komplex **5**^[3] sind zwei Ti^{III} -Ionen von zwei N_5 -Ketten trigonal-pyramidal koordiniert, wobei wie in **3** wechselseitig eine chelatartige und eine einzählige Bindung der Metall-Ionen vorliegt.

Die Abstände in den stets planaren N_5 -Ketten aller bisher untersuchten Komplexe sprechen für eine teilweise Delokalisierung der π -Elektronen. Die kürzeren Abstände N1–N2 und N4–N5 sind mit etwa 128 pm gegenüber einer NN–Doppelbindung geringfügig aufgeweitet, während die längeren Bindungen N2–N3 und N3–N4 mit etwa 134 pm deutlich kürzer sind als der Erfahrungswert für eine kovalente NN–Einfachbindung^[11].

Eingegangen am 10. Januar,
in veränderter Fassung am 28. Januar 1985 [Z 1128]

- [1] H. von Pechmann, L. Frobenius, *Chem. Ber.* 27 (1894) 899.
- [2] C. Siling in: *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Bd. X/3, Thieme, Stuttgart 1965, S. 695.
- [3] Struktur von **5**: J. Beck, J. Strähle, unveröffentlicht.
- [4] Arbeitsvorschrift: Zu einer gesättigten Lösung von 0.2 g (0.79 mmol) 1,5-Di-*p*-tolyl-1,4-pentaazadien in konzentriertem wäßrigem Ammoniak gibt man einen geringen Überschuß von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, ebenfalls in konzentriertem Ammoniak. Im Verlauf mehrerer Stunden scheidet sich ein hellbrauner Niederschlag von **2** ab, der filtriert, mit Wasser neutralgewaschen und im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet wird. Ausbeute: quantitativ.
- [5] $3 \cdot \text{THF}$: P_2/n , $a = 1180.0(2)$, $b = 2898.7(6)$, $c = 1801.1(5)$ pm, $\beta = 91.71(1)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.075$ für 6788 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ (Enraf-Nonius CAD4, $\text{CuK}\alpha$); siehe auch [10].
- [6] T. Iwamoto, T. Miyoshi, Y. Sasaki, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 292.
- [7] B. N. Figgis, P. A. Reynolds, A. H. White, G. A. Williams, S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 997.
- [8] M. Corbett, B. F. Hoskins, N. J. McLeod, B. P. O'Day, *Aust. J. Chem.* 28 (1975) 2377.
- [9] Arbeitsvorschrift: Zu einer gesättigten Lösung von 0.2 g (0.79 mmol) 1,5-Di-*p*-tolyl-1,4-pentaazadien in konzentriertem wäßrigem Ammoniak gibt man $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ im Überschuß, ebenfalls in konzentriertem Ammoniak. Es fällt sofort ein brauner, kristalliner Niederschlag von **6** aus. Man fährt mit der Zugabe solange fort, bis die überstehende Lösung intensiv grün ist und kein weiterer Niederschlag mehr ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser neutralgewaschen und im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Reduktion zu **4** erfolgt bereits durch Erhitzen in THF: Man löst unter N_2 die braune Cu(II)-Verbindung in wenig THF und erhitzt zum Sieden. Dabei färbt sich unter lebhafter Gasentwicklung die ursprünglich braune Lösung intensiv rot. Überschichten mit *n*-Hexan ergibt intensiv rote Kristalle von $4 \cdot \text{THF} \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_{14}$.
- [10] **4**: P_2/c , $a = 1477.3(1)$, $b = 1478.7(4)$, $c = 2284.5(2)$ pm, $\beta = 91.06(1)^\circ$, $R = 0.064$ für 2569 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ (Enraf-Nonius CAD4, $\text{CuK}\alpha$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51225, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [12] J. E. O'Connor, G. A. Janusonis, E. R. Corey, *Chem. Commun.* 1968, 445.
- [13] I. D. Brown, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 480.
- [14] J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 475.
- [15] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1156.
- [16] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 149.