

Notizen / Notes

[Li₂(THF)₄DAD] und [DAD-H][ZrCl₅(THF)]: Neue Strukturvarianten phenylsubstituierter 1,4-Diaza-1,3-dien-LigandenJoachim Scholz^a, Bodo Richter^a, Richard Goddard^b und Carl Krüger^bFachbereich Chemie der Technischen Hochschule Merseburg^a,
Geusaer Straße, O-4200 MerseburgMax-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Eingegangen am 5. Juni 1992

Key Words: Lithium compounds / Enediamide structure / 1,4-Diaza-1,3-diene, protonated / Hydrogen bond**[Li₂(THF)₄DAD] and [DAD-H][ZrCl₅(THF)]: New Types of Phenyl-Substituted 1,4-Diaza-1,3-diene Ligands**

Two extreme situations in 1,4-diaza-1,3-diene (DAD) chemistry are described. Reaction of phenyl-substituted DAD **1a-c** with lithium in the molecular ratio of 1:2 affords in high yield the extremely air-sensitive complexes [Li₂(THF)₄DAD] (**2a-c**). The structure of **2b** has been determined by X-ray diffraction. Each of the Li⁺ ions is coordinated by the two terminal N atoms of the *s-cis*-configured DAD dianion and by two mol-

ecules of THF. Protonation of ZrCl₄ · DAD (**3a**) by HCl in THF gives the ionic complex [ZrCl₅(THF)][DAD-H] (**4**), which contains a protonated [DAD-H]⁺ cation. The structure of the sterically crowded N=C-C=N skeleton of the [DAD-H]⁺ cation is not influenced by the positive charge and adopts the unusual *Z-gauche-Z* conformation.

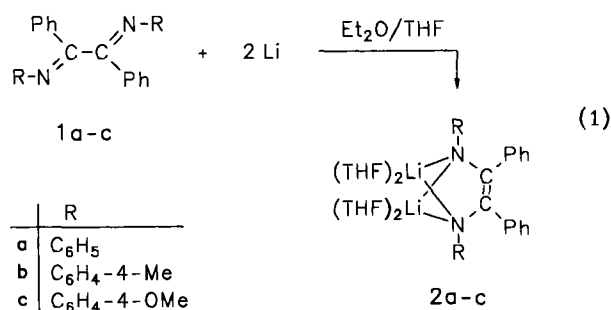
Die beeindruckende Strukturvielfalt von 1,4-Diaza-1,3-dien-(DAD)-Komplexen ist maßgeblich darauf zurückzuführen, daß 1,4-Diazadiene sowohl als σ-Donor- als auch als starke π-Akzeptorliganden an Metalle gebunden sein können und zudem über ein flexibles N=C-C=N-Gerüst verfügen^[1,2]. Bei den Alkalimetall-DAD-Verbindungen des Typs [M₂DAD] (M = Li, Na, K)^[3] wird das Akzeptorvermögen des 1,4-Diazadiens durch die Aufnahme zweier Elektronen maximal ausgelastet, das Heterodien liegt quasi als Dianion vor. Obwohl diese Alkalimetall-DAD-Verbindungen bereits seit langem als DAD-Überträger bei der Synthese einer Vielzahl von Übergangsmetall-DAD-Komplexen eine Schlüsselfunktion besitzen^[4], ist über deren Struktur nach wie vor nichts bekannt.

Die σ-Donorfähigkeit von N-Liganden korreliert im allgemeinen recht gut mit deren Basenkonstanten^[2b]. 1,4-Diazadiene sind demnach beispielsweise schwächere σ-Donorliganden als das strukturell ähnliche 1,2-Diaminoethan. Bezüglich der Ladung stellt dabei ein protoniertes 1,4-Diazadien das Pendant zu den „elektronenreichen“ Alkalimetall-DAD-Verbindungen dar. Früheren Untersuchungen von Kliegman et al. ist allerdings zu entnehmen, daß 1,4-Diazadiene in Abhängigkeit vom Raumbedarf ihrer Substituenten entweder mit einem Proton einen stabilen planaren Fünfring bilden oder aber wie eine normale Diiminoverbindung an beiden N-Atomen protoniert werden können^[5]. Ein Strukturbeleg liegt für keinen der beiden Fälle vor. Wir haben im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über DAD-Komplexe elektronenarmer Übergangsmetalle^[6] die Strukturen einer Dilithium-DAD-Verbindung **2b** und eines protonierten 1,4-Diazadiens **4** – zweier Extremsituationen in der DAD-Chemie – untersucht und dabei einige interessante Ergebnisse erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

Bei Raumtemperatur reagieren die 1,4-Diazadiene **1** in Et₂O als Lösungsmittel mit zwei Moläquivalenten Lithium unter Bildung einer klaren roten Lösung [Gl. (1)].

Nach Zugabe von THF scheiden sich daraus extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche, rote Kristalle der Dilithium-DAD-Verbindungen **2** ab. Die Kristallstrukturanalyse von **2b** gibt Aufschluß über deren Aufbau.



Danach sind die beiden Li⁺-Ionen einander gegenüberliegend auf verschiedenen Seiten des *cis*-konfigurierten Heterodiens, dessen terminale N-Atome sie doppelt überbrücken, in einer Li₂N₂-„butterfly“-Struktur angeordnet (Abb. 1). Die Li⁺-Ionen weisen je einen längeren und einen kürzeren Abstand zu den N-Atomen auf und bilden mit diesen einen gefalteten Vierring (Torsionswinkel Li1-N1-Li2-N2 = 38.6°). Vielen Strukturen bisher beschriebener Lithiumamide liegen Li₂N₂-Vierringe als kleinste Baueinheiten zugrunde. Deren häufig anzutreffende Asymmetrie wird wie auch im vorliegenden Fall durch alternierende Li-N-Bindungslängen hervorgerufen^[7].

Ausschlaggebend für die Formulierung eines DAD-Dianions in **2b** ist dessen „lang-kurz-lang“-Sequenz der Bindungslängen [N1-C8 1.420(6), C8-C15 1.391(6), N2-C15 1.421(6) Å]. Nur in sehr wenigen der bisher strukturell untersuchten DAD-Komplexe ist diese *Endiamid*-Struktur des Heterodiens mit dem hohen Doppelbindungscharakter zwischen C8 und C15 ebenso prä-

gnant ausgebildet^[8]. Der Abstand der Li⁺-Ionen von den „olefinischen“ C-Atomen liegt mit 2.54–2.59 Å zwar an der Grenze des Bereiches üblicher Li–C-Bindungen^[9a], ist aber dennoch als eine Wechselwirkung mit dem π -Bindungssystem C8=C15 aufzufassen. Letztlich folgt die Struktur von **2b** damit dem Prinzip, daß die Art der Lithiumkoordination immer durch den Ort höchster Ladungsdichte bestimmt wird – insbesondere dann, wenn eine Delokalisierung der negativen Ladung wie im vorliegenden Fall möglich ist^[10]. Aus diesem Grunde ähnelt die Struktur von **2b** wohl auch in wichtigen Details der des dilithiierten 1,4-Diphenyl-1,3-butadiens [Li₂(TMEDA)₂(*cis*-1,4-Ph₂C₄H₄)]^[11] oder der von [Li(TMEDA)]₂(*o*-C₆H₄(CHPh)₂)^[12]. Ein kürzlich beschriebenes dilithiiertes Diamin [(PhLiNCH₂CH₂NLiPh) · 3 HMPA] muß sich dagegen in dieser Beziehung von **2b** unterscheiden, andererseits wird auch bei dieser Verbindung durch die doppelte Verbrückung der terminalen Stickstoffatome der strukturdominierende Li₂N₂-Vierring gebildet^[13]. Insgesamt steht die Molekülstruktur von **2b**, des ersten dilithiierten 1,4-Diazadiens, nicht im Widerspruch zu den allgemeinen Strukturprinzipien sowohl für Lithiumamide als auch für Organolithiumverbindungen^[9b–d]. In der DAD-Komplexchemie ist dieser Strukturtyp allerdings neu.

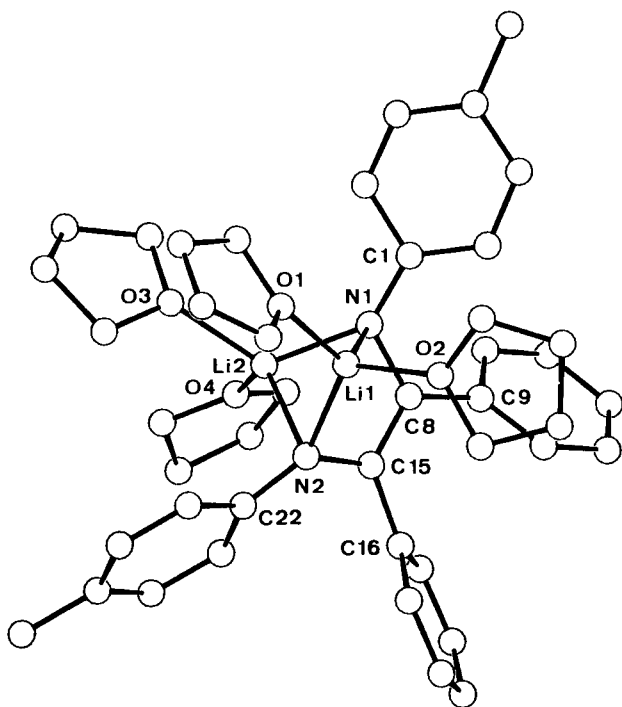
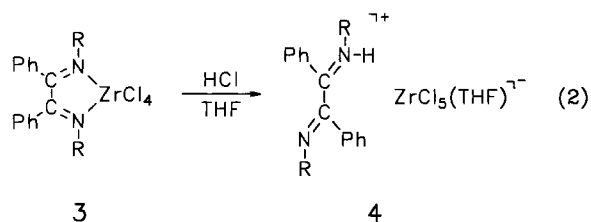


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Li1–N1 2.16(1), Li1–N2 1.98(1), Li2–N1 1.965(9), Li2–N2 2.200(9), Li1–C8 2.59(1), Li1–C15 2.58(1), Li2–C8 2.537(9), Li2–C15 2.544(9), N1–C8 1.420(6), N2–C15 1.421(6), C8–C15 1.391(6), N1–C1 1.395(6), N2–C22 1.373(6); ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Li1–N1–Li2 84.9(4), Li1–N2–Li2 83.5(4), N1–Li1–N2 80.2(4), N1–Li2–N2 79.5(3), N1–C8–C15 115.8(4), N2–C15–C8 117.0(4), Li1–N1–Li2–N2 –38.6

Ebenfalls *s-cis*-konfiguriert, jedoch ausschließlich als σ -Donorligand mit Chelatstruktur, ist **1** in den Addukten ZrCl₄ · DAD **3** gebunden. Diese bilden sich bei der Reaktion von ZrCl₄ · 2 THF mit dem entsprechenden 1,4-Diazadien als wenig luftempfindliche, orangerote Kristalle und sind außer in Halogenkohlenwasserstoffen nur in THF oder Aceton geringfügig löslich. Das ¹³C-NMR-Signal der Azomethin-C-Atome in **3c** ist gegenüber dem des freien Liganden **1c** um ca. 14 ppm tieffeldverschoben und widerspiegelt die

starke Lewis-Acidität des Zr(IV)-Zentrums. Bei der Einwirkung von HCl auf den ZrCl₄ · DAD-Komplex **3a** wird dessen Chelatstruktur nicht einseitig geöffnet, sondern es entsteht der schwerlösliche Komplex **4**, der als solvenssepariertes Ionenpaar ein einfach protoniertes 1,4-Diazadien als Kation enthält [Gl. (2)].



Die σ -Donorstärke des nicht protonierten Imin-N-Atoms reicht jedoch nicht aus, um mit dem stärkeren Donor THF um die noch freie Koordinationsstelle am [ZrCl₅][–]-Anion zu konkurrieren. Statt dessen zeigt die Kristallstrukturanalyse von **4** (Abb. 2), daß das protonierte 1,4-Diazadien über eine N–H···Cl-Wasserstoffbrücke [H1···Cl2 2.50 Å, N1–H1–Cl2 152°] mit dem Anion verknüpft ist. Während die für das [ZrCl₅(THF)][–]-Anion gefundenen Strukturparameter mit Literaturwerten übereinstimmen^[14], sind die des [DAD–H]⁺-Kations ungewöhnlich. Zunächst fällt auf, daß sich trotz der „Koordination“ eines der beiden Imin-N-Atome an ein Proton die Bindungsabstände und -winkel der beiden C=N-Gruppen nur unwesentlich unterscheiden^[15]. In Lösung dagegen belegen die ¹³C-NMR-Verschiebungen der benachbarten Azomethin-C-Atome deren Ladungsdifferenz um so deutlicher (δ_{C5} = 197.4, δ_{C6} = 167.1).

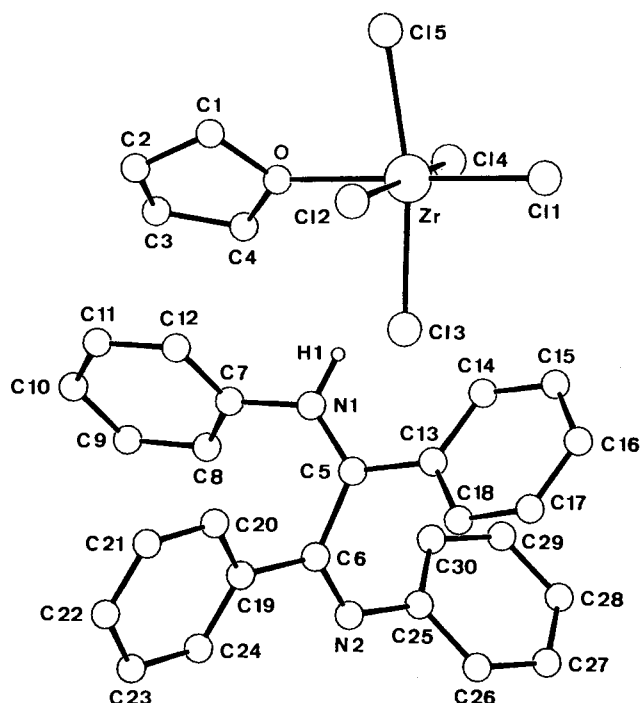


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Zr–O 2.228(2), N1–C5 1.297(3), N2–C6 1.276(3), C5–C6 1.509(3), N1···Cl2 3.365(2), N1–H1 0.95 (ber.), H1–Cl2 2.50; ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel [°]: N1–H1–Cl2 152, N1–C5–C6 121.3(2), N2–C6–C5 123.2(2), C5–N1–C7 127.8(2), C6–N2–C25 123.5(2), N1–C5–C13 119.1(2), N2–C6–C19 118.9(2), N1–C5–C6–N2 –125.0, C7–N1–C5–C13 176.7, C25–N2–C6–C19 180.0, C13–C5–C6–C19 –113.1, C5–C6–N2–C25 6.7, C6–C5–N1–C7 2.2

Durch die Substitution mit vier Phenylgruppen ist das $N1=C5-C6=N2$ -Gerüst sterisch überladen und weicht von der üblicherweise planaren *s-trans*- in die *gauche*-Konformation aus ($N1-C5-C6-N2 = 125.0^\circ$). Offenbar auch als Folge ihres Raumbedarfs sind die Phenylgruppen bezüglich der $C=N$ -Doppelbindung jeweils nahezu perfekt *E*-konfiguriert ($C7-N1-C5-C13 = 176.7^\circ$, $C25-N2-C6-C19 = 180.0^\circ$), so daß sich für das Ligandgerüst die ungewöhnliche *Z-gauche-Z*-Konformation ergibt. Allen bisher untersuchten DAD-Liganden ist dagegen eine *E-s-trans-E*- bzw. *E-gauche-E*-Konformation des Ligandgerüsts gemeinsam; diese bleibt auch bei der Koordination an ein Metall erhalten und stellt zumindest für unsubstituierte Modell-DAD-Liganden das globale Energieminimum dar^[16]. Damit „hochsubstituierte“ 1,4-Diazadiene wie **1** mit beiden N-Atomen als Chelatligand an ein Lewis-saures Metallatom wie in **3** koordinieren oder allgemein in eine *s-cis*-Konfiguration übergehen können, muß also nicht nur eine Rotation um die innere $C-C$ -Bindung erfolgen, sondern darüber hinaus auch eine Umlagerung an den beiden Imin-N-Atomen stattfinden. Ob und in welchem Ausmaß mit der Übernahme negativer Ladung wie im Fall von **2** die Energiebarriere dieser Umlagerung erniedrigt wird, sollen weitere Untersuchungen klären.

Diese Arbeit wurde durch den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas durchgeführt (Schlenk-Technik). Vor Gebrauch wurden die Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren getrocknet und mit Schutzgas gesättigt. — NMR: Bruker WP 200 SY, Bruker WM 300 FT. — IR: FT-IR-Spektrometer Nicolet 5 DXC. — Elementaranalysen: Fachbereich Chemie der Technischen Hochschule Merseburg.

1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-diaza-1,3-butadien (1a): In einem Kolben mit Thermometer, Rückflußkühler und Gaszuleitung werden 7.0 g (33.3 mmol) Benzil und 9.3 g (100 mmol) Anilin unter CO_2 -Gas in Gegenwart eines Tropfens konz. Salzsäure 1 h auf $170^\circ C$ erhitzt. Die noch warme Schmelze wird anschließend unter Rühren in 200 ml Ethanol aufgenommen. Bereits nach kurzer Zeit scheidet sich **1a** in gelben Kristallen ab. Diese werden mit ca. 100 ml Ethanol gewaschen und aus 150 ml *n*-Pentan umkristallisiert. Ausb. 7.0 g (58%), Schmp. $147^\circ C$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3032\text{ cm}^{-1}$ (m), 1612 s, 1604 m, 1590 s, 1576 s, 1496 vs, 1488 s, 1478 s, 1448 m, 1324 w, 1268 w, 1188 w, 944 w, 764 m, 760 s, 756 s. — 1H -NMR ($CDCl_3$, $30^\circ C$): $\delta = 7.88-6.44$ (m, C_6H_5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, $30^\circ C$): $\delta = 163.8$ ($C=N$), 149.3, 137.6, 131.0, 128.7, 128.3, 124.8, 120.1 (C_6H_5).

$C_{26}H_{20}N_2$ (360.4) Ber. C 86.63 H 5.59 N 7.78
Gef. C 86.10 H 6.10 N 7.66

1,4-Bis(4-methylphenyl)-2,3-diphenyl-1,4-diaza-1,3-butadien (1b): Durchführung wie bei **1a** beschrieben. Aus 10.0 g (47.6 mmol) Benzil und 20.0 g (186.6 mmol) *p*-Toluidin werden 8.2 g **1b** erhalten (Ausb. 44%). Schmp. $168^\circ C$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3024\text{ cm}^{-1}$ w, 2956 w, 2920 m, 1614 s, 1576 s, 1502 vs, 1462 w, 1446 m, 1272 w, 1212 m, 1188 m, 1168 s, 1020 m, 948 m, 816 s, 760 m, 694 s, 540 m. — 1H -NMR ($CDCl_3$, $30^\circ C$): $\delta = 7.92-6.44$ (m, 18H, C_6H_5 , C_6H_4), 2.24 (s, 6H, 4-Me). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, $30^\circ C$): $\delta = 163.7$ ($C=N$), 146.7, 137.6, 134.5, 130.8, 128.9, 128.6, 128.1, 120.3 (C_6H_5 , C_6H_4), 20.9 (4-Me).

$C_{28}H_{24}N_2$ (388.5) Ber. C 86.56 H 6.23 N 7.21
Gef. C 87.18 H 6.25 N 7.28

1,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,3-diphenyl-1,4-diaza-1,3-butadien (1c): Durchführung wie bei **1a** beschrieben. Aus 10.0 g (47.5 mmol) Benzil und 18.0 g (146.2 mmol) *p*-Anisidin werden 13.0 g **1c** erhalten (Ausb. 65%). Schmp. $169^\circ C$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$ w, 2952 w, 2836 m, 1612 s, 1576 s, 1502 vs, 1464 m, 1448 m, 1292 m, 1244 s, 1208 m, 1188 s, 1036 m, 1020 m, 820 s, 758 m, 696 s, 548 w. — 1H -NMR ($CDCl_3$, $30^\circ C$): $\delta = 7.90-7.27$ (m, 10H, C_6H_5), 6.63 (s, 8H, C_6H_4), 3.65 (s, 6H, OMe). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, $30^\circ C$): $\delta = 163.1$ ($C=N$), 157.3, 142.4, 137.4, 130.7, 128.6, 127.9, 122.1, 113.7 (C_6H_5 , C_6H_4), 55.2 (OMe).

$C_{28}H_{24}N_2O_2$ (420.5) Ber. C 79.98 H 5.75 N 6.66
Gef. C 79.76 H 5.90 N 6.50

Reaktion von 1c mit Lithium zu 2c: Eine Lösung von 4.20 g (10 mmol) **1c** in 100 ml Et_2O wird mit 0.17 g (24.5 mmol) Lithiumgries versetzt und bei Raumtemp. 48 h gerührt. Dabei löst sich das Lithium weitgehend auf. Anschließend wird die rote Lösung sorgfältig filtriert und tropfenweise mit 5 ml THF versetzt. Bei $-20^\circ C$ bilden sich innerhalb von 24 h orangerote Kristalle von **2c**. Ausb. 5.10 g (70%). — ^{13}C -NMR ($[D_8]THF$, $30^\circ C$): $\delta = 152.3$, 148.1, 142.1, 133.6, 132.0, 126.8, 119.7, 114.5 (C_6H_5 , C_6H_4), 122.5 (CNPh), 56.0 (OMe).

$C_{44}H_{56}Li_2N_2O_6$ (722.7) Ber. C 73.12 H 7.81 N 3.88
Gef. C 73.81 H 7.93 N 3.76

Die Reaktionen von **1a** und **1b** mit Lithium zu **2a** bzw. **2b** erfolgen wie bei **2c** beschrieben. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2b** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von **2b** in Diethylether/THF erhalten.

$C_{42}H_{52}Li_2N_2O_4$ (662.7) Ber. C 76.12 H 7.91 N 4.23
Gef. C 75.10 H 7.67 N 4.40

$C_{44}H_{56}Li_2N_2O_4$ (690.7) Ber. C 76.50 H 8.17 N 4.06
Gef. C 75.81 H 8.33 N 3.89

Reaktion von 1c mit $ZrCl_4$ zu 3c: 2.5 g (6.6 mmol) $ZrCl_4 \cdot 2\text{ THF}$ werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren mit 2.8 g (6.6 mmol) **1c** versetzt. Das nunmehr tiefrote Reaktionsgemisch wird 2 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend langsam abgekühlt. Nach längerem Stehenlassen bei $-20^\circ C$ fallen orangerote Kristalle aus. Ausb. 1.90 g **3c** (68%). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2892\text{ cm}^{-1}$ m, 2884 m, 2880 m, 2752 s, 2720 s, 1608 s, 1564 m, 1552 m, 1504 m, 1492 s, 1412 m, 1300 s, 1256 vs, 1168 m, 1024 m, 828 m, 748 m, 704 m, 624 m, 536 m. — 1H -NMR (CD_2Cl_2 , $30^\circ C$): $\delta = 7.65-6.80$ (m, 18H, C_6H_5 , C_6H_4), 3.75 (s, 6H, OMe). — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , $30^\circ C$): $\delta = 177.3$ ($C=N$), 159.7, 139.3, 132.4, 130.8, 128.9, 128.6, 125.5, 114.4 (C_6H_5 , C_6H_4), 55.7 (OMe).

$C_{28}H_{24}Cl_4N_2O_2Zr$ (653.5) Ber. C 51.46 H 3.70 N 4.29
Gef. C 50.39 H 3.73 N 4.24

Die Addukte **3a** und **3b** werden analog zu **3c** durch Zugabe von **1a** bzw. **1b** zu $ZrCl_4$ hergestellt.

$C_{26}H_{20}Cl_4N_2Zr$ (593.5) Ber. C 52.62 H 3.40 N 4.72
Gef. C 52.01 H 3.57 N 4.62

$C_{28}H_{24}Cl_4N_2Zr$ (621.5) Ber. C 54.11 H 3.89 N 4.51
Gef. C 53.25 H 3.62 N 4.69

Reaktion von Addukt 3a mit HCl zu 4: Zu einer Lösung von 1.78 g (3.0 mmol) **3a** in 150 ml THF werden bei Raumtemp. unter Rühren 60 ml 0.05 M HCl in THF getropft. Nach 24stdg. Stehenlassen bei $-20^\circ C$ haben sich orangefarbene Kristalle von **4** gebildet. Ausb. 0.95 g (45%). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3360\text{ cm}^{-1}$ (br) m, 3101 m, 3062 m, 2983 m, 1619 s, 1612 s, 1596 s, 1573 vs, 1492 m, 1449 s, 1426 m, 1283 m, 1251 m, 1189 m, 999 m, 842 s, 765 vs, 692 vs, 685 vs, 535 m. — 1H -NMR ($[D_8]THF$, $30^\circ C$): $\delta = 9.5$ (s, br, 1H; NH), 7.90–6.48 (m, 20H; C_6H_5). — ^{13}C -NMR ($[D_8]THF$,

30 °C): 197.4 (C = NPh), 167.1 (C = NPh), 150.4, 150.0, 135.5, 135.0, 132.4, 132.2, 131.6, 130.5, 130.0, 129.8, 129.7, 129.2, 128.9, 125.7, 125.2, 121.3.

$C_{30}H_{29}Cl_5N_2OZr$ (702.0) Ber. C 51.32 H 4.16 N 3.99
Gef. C 50.89 H 4.23 N 3.86

Tab. 1. Atomkoordinaten und isotrope thermische Parameter ($\text{\AA}^2$) von **2b** ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Li(1)	0.480(1)	0.8917(8)	0.3033(4)	0.067(6)
Li(2)	0.685(1)	0.9929(7)	0.2325(4)	0.053(6)
O(1)	0.4581(5)	1.0113(4)	0.3747(2)	0.094(3)
O(2)	0.3652(5)	0.7588(4)	0.3304(2)	0.085(3)
O(3)	0.7418(5)	1.1480(3)	0.2823(2)	0.067(3)
O(4)	0.7965(4)	1.0143(3)	0.1615(2)	0.065(3)
N(1)	0.7021(4)	0.8454(3)	0.2732(2)	0.045(3)
N(2)	0.4360(4)	0.9274(3)	0.2147(2)	0.050(3)
C(1)	0.7788(5)	0.7981(4)	0.3261(2)	0.043(3)
C(2)	0.8788(6)	0.8776(4)	0.3711(2)	0.059(4)
C(3)	0.9524(6)	0.8427(5)	0.4262(3)	0.065(4)
C(4)	0.9417(7)	0.7298(5)	0.4417(2)	0.063(4)
C(5)	1.0267(8)	0.6919(6)	0.5025(3)	0.095(5)
C(6)	0.8466(7)	0.6515(5)	0.3986(3)	0.072(4)
C(7)	0.7673(6)	0.6849(4)	0.3424(2)	0.059(4)
C(8)	0.6203(5)	0.7715(4)	0.2208(2)	0.042(3)
C(9)	0.6803(6)	0.6563(4)	0.1994(2)	0.039(3)
C(10)	0.5861(6)	0.5555(4)	0.1788(2)	0.050(3)
C(11)	0.6472(8)	0.4514(4)	0.1550(2)	0.061(4)
C(12)	0.8061(8)	0.4460(5)	0.1528(2)	0.063(4)
C(13)	0.9032(6)	0.5434(5)	0.1744(2)	0.058(4)
C(14)	0.8441(6)	0.6463(4)	0.1984(2)	0.049(3)
C(15)	0.4919(5)	0.8209(4)	0.1868(2)	0.044(3)
C(16)	0.4034(6)	0.7603(4)	0.1268(2)	0.044(3)
C(17)	0.2405(6)	0.7474(4)	0.1202(2)	0.053(3)
C(18)	0.1540(6)	0.6843(5)	0.0677(3)	0.069(4)
C(19)	0.2295(8)	0.6371(5)	0.0196(3)	0.072(4)
C(20)	0.3901(8)	0.6522(5)	0.0239(2)	0.068(4)
C(21)	0.4769(6)	0.7152(4)	0.0764(2)	0.056(4)
C(22)	0.3770(5)	1.0133(4)	0.1782(2)	0.047(3)
C(23)	0.2923(6)	1.1051(5)	0.2065(3)	0.065(4)
C(24)	0.2452(6)	1.2013(5)	0.1771(3)	0.070(4)
C(25)	0.2711(6)	1.2173(5)	0.1170(3)	0.067(4)
C(26)	0.2168(7)	1.3233(5)	0.0848(3)	0.097(5)
C(27)	0.3502(7)	1.1262(5)	0.0881(3)	0.066(4)
C(28)	0.3998(6)	1.0287(4)	0.1171(3)	0.056(4)
C(29)	0.5666(9)	1.0876(9)	0.4134(3)	0.114(7)
C(30)	0.475(2)	1.181(1)	0.4389(6)	0.21(1)
C(31)	0.317(2)	1.146(1)	0.4224(7)	0.23(1)
C(32)	0.3083(9)	1.036(1)	0.3900(4)	0.132(8)
C(33)	0.3858(8)	0.7115(9)	0.3882(3)	0.106(7)
C(34)	0.342(1)	0.587(1)	0.3764(6)	0.16(1)
C(35)	0.253(2)	0.574(1)	0.3137(6)	0.19(1)
C(36)	0.2458(9)	0.689(1)	0.2922(4)	0.126(7)
C(37)	0.9042(8)	1.1840(6)	0.3022(3)	0.093(5)
C(38)	0.914(1)	1.3130(8)	0.3081(3)	0.115(7)
C(39)	0.752(1)	1.3477(6)	0.3158(3)	0.125(7)
C(40)	0.6525(8)	1.2489(6)	0.2793(3)	0.085(5)
C(41)	0.7982(7)	1.1155(5)	0.1283(3)	0.075(5)
C(42)	0.8278(9)	1.0729(6)	0.0649(3)	0.099(6)
C(43)	0.9210(8)	0.9659(6)	0.0731(3)	0.087(5)
C(44)	0.8906(7)	0.9297(5)	0.1328(3)	0.078(5)

Die für die Kristallstrukturanalyse von **4** geeigneten Kristalle wurden beim Abkühlen einer Lösung von **4** in THF gebildet.

Kristallstrukturanalyse von 2b: $C_{44}H_{56}Li_2N_2O_4$, Kristallgröße $0.25 \times 0.46 \times 0.42$ mm, $M_r = 690.8$ g mol $^{-1}$, $a = 8.538(1)$, $b = 11.345(2)$, $c = 21.574(3)$ Å, $\alpha = 95.76(1)$, $\beta = 98.42(1)$, $\gamma = 91.44(1)^\circ$, $V = 2055.1$ Å 3 , $d_{ber} = 1.12$ g cm $^{-3}$, $\mu = 0.65$ cm $^{-1}$, $Z = 2$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $\lambda = 0.71069$ Å, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $T = 20^\circ\text{C}$, 9602 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin \Theta/\lambda)]_{max} = 0.65$ Å $^{-1}$, 9355 unabhängige Reflexe, davon 3878 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], 469 verfeinerte Parameter, $R = 0.091$, $R_w = 0.086$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome berechnet (C,N–H 0.95 Å) und festgehalten ($U_H = 0.05$ Å 2), GOF = 2.61, max. Restelektronendichte = 0.25 eÅ $^{-3}$.

Kristallstrukturanalyse von 4: $C_{30}H_{29}Cl_5N_2OZr$, Kristallgröße $0.42 \times 0.49 \times 0.60$ mm, $M_r = 702.1$ g mol $^{-1}$, $a = 10.131(1)$, $b = 12.392(1)$, $c = 13.459(1)$ Å, $\alpha = 105.80(1)$, $\beta = 97.22(1)$, $\gamma = 96.78(1)^\circ$, $V = 1592.5$ Å 3 , $d_{ber} = 1.46$ g cm $^{-3}$, $\mu = 7.87$ cm $^{-1}$, $Z = 2$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $\lambda = 0.71069$ Å, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $T = 20^\circ\text{C}$, 7574 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin \Theta/\lambda)]_{max} = 0.65$ Å $^{-1}$, 7262 unabhängige

Tab. 2. Atomkoordinaten und isotrope thermische Parameter ($\text{\AA}^2$) von **4** ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr	0.1454(1)	0.1261(1)	0.2749(1)	0.040(1)
Cl(1)	0.3590(1)	0.1149(1)	0.3681(1)	0.096(1)
Cl(2)	0.0309(1)	0.0751(1)	0.4123(1)	0.056(1)
Cl(3)	0.0998(1)	−0.0750(1)	0.1766(1)	0.059(1)
Cl(4)	0.2334(1)	0.1698(1)	0.1292(1)	0.079(1)
Cl(5)	0.1494(1)	0.3249(1)	0.3622(1)	0.064(1)
O	−0.0605(2)	0.1340(2)	0.1994(1)	0.055(1)
N(1)	0.0939(2)	0.2035(2)	0.6836(2)	0.044(1)
N(2)	0.0877(2)	0.4856(2)	0.8127(2)	0.047(1)
C(1)	−0.1604(4)	0.1930(4)	0.2519(3)	0.088(3)
C(2)	−0.2866(4)	0.1532(4)	0.1812(5)	0.112(4)
C(3)	−0.2559(5)	0.1060(5)	0.0786(3)	0.117(4)
C(4)	−0.1189(4)	0.0822(4)	0.0914(3)	0.099(3)
C(5)	0.0484(2)	0.2972(2)	0.6843(2)	0.039(1)
C(6)	0.1308(2)	0.4113(2)	0.7439(2)	0.041(1)
C(7)	0.2200(2)	0.1903(2)	0.7380(2)	0.047(2)
C(8)	0.2615(3)	0.2419(3)	0.8429(2)	0.061(2)
C(9)	0.3837(4)	0.2253(3)	0.8895(3)	0.080(3)
C(10)	0.4610(3)	0.1574(3)	0.8302(4)	0.084(3)
C(11)	0.4182(3)	0.1076(3)	0.7253(3)	0.081(3)
C(12)	0.2957(3)	0.1216(3)	0.6788(3)	0.065(2)
C(13)	−0.0799(2)	0.2922(2)	0.6186(2)	0.041(1)
C(14)	−0.1821(3)	0.1970(2)	0.5933(2)	0.052(2)
C(15)	−0.2973(3)	0.1931(3)	0.5247(2)	0.061(2)
C(16)	−0.3113(3)	0.2803(3)	0.4810(2)	0.060(2)
C(17)	−0.2118(3)	0.3741(2)	0.5070(2)	0.058(2)
C(18)	−0.0977(3)	0.3809(2)	0.5762(2)	0.049(2)
C(19)	0.2626(2)	0.4420(2)	0.7124(2)	0.044(1)
C(20)	0.2983(3)	0.3805(2)	0.6214(2)	0.052(2)
C(21)	0.4191(3)	0.4134(3)	0.5926(3)	0.071(2)
C(22)	0.5044(3)	0.5071(4)	0.6528(3)	0.082(3)
C(23)	0.4695(3)	0.5720(3)	0.7450(3)	0.079(3)
C(24)	0.3494(3)	0.5387(3)	0.7751(2)	0.062(2)
C(25)	−0.0351(2)	0.4654(2)	0.8482(2)	0.044(1)
C(26)	−0.1113(3)	0.5526(2)	0.8635(2)	0.058(2)
C(27)	−0.2311(3)	0.5404(3)	0.8982(3)	0.073(2)
C(28)	−0.2763(3)	0.4436(3)	0.9223(3)	0.076(3)
C(29)	−0.2001(3)	0.3583(3)	0.9111(3)	0.070(2)
C(30)	−0.0795(3)	0.3680(2)	0.8737(2)	0.055(2)
H(1)	0.0373	0.1355	0.6419	0.050

Reflexe, davon 6447 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], 352 verfeinerte Parameter, $R = 0.039$, $R_w = 0.055$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome berechnet (C, N–H 0.95 Å) und festgehalten ($U_H = 0.05 \text{ Å}^2$), GOF = 2.41, max. Restelektronendichte = 0.50 e Å^{-3} .

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56494, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] [1a] G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 151. — [1b] K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 307.
- [2] [2a] J. Reinhold, R. Bendix, P. Birner, H. Hennig, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *33*, 209. — [2b] *Z. Chem.* **1977**, *17*, 115.
- [3] D. Walther, *Z. Chem.* **1974**, *14*, 285.
- [4] [4a] D. Walther, G. Kreisel, R. Kirmse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *487*, 149. — [4b] H. tom Dieck, B. Bruder, K.-D. Franz, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 136. — [4c] Siehe Lit. [1a] und darin zitierte Literatur.
- [5] [5a] J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2225. — [5b] *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3140. — [5c] *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1953.
- [6] [6a] J. Scholz, M. Dlikan, D. Ströhl, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2279. — [6b] J. Scholz, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1035.
- [7] [7a] D. Barr, D. J. Berrisford, R. V. H. Jones, A. M. Z. Slawin, R. Snaith, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1044, und darin zitierte Literatur. — [7b] D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, G. R. Lamming, R. E. Mulvey, A. J. Scott, R. Snaith, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1241. — [7c] R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167. — [7d] K. Gregory, P. v. Rague Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47.
- [8] [8a] $R_2Si(DAD)$: M. Weidenbruch, A. Lesch, K. Peters, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 31. — [8b] $(DAD)_2Al$: F. Geoffrey, N. Cloke, Chr. I. Dalby, M. J. Henderson, P. B. Hitchcock, C. H. L. Kennard, R. N. Lamb, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1394. — [8c] $(RO)_2Zr(DAD)$: St. L. Latesky, A. K. McMullen, G. P. Niccolai, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Organometallics* **1985**, *4*, 1986.
- [9] [9a] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543. — [9b] W. Setzer, P. v. Rague Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353. — [9c] C. Schade, P. v. Rague Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 353.
- [10] P. v. Rague Schleyer, A. J. Kos, D. Wilhelm, T. Clark, G. Boche, G. Decher, H. Etzrodt, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1495.
- [11] [11a] A. J. Kos, P. Stein, P. v. Rague Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, C1. — [11b] D. Wilhelm, T. Clark, P. v. Rague Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, C6.
- [12] G. Boche, G. Decher, H. Etzrodt, H. Dietrich, W. Mahdi, A. J. Kos, P. v. Rague Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1493.
- [13] D. R. Armstrong, D. Barr, A. T. Brooker, W. Clegg, K. Gregory, S. M. Hodgson, R. Snaith, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 410.
- [14] H. Prinz, S. G. Bott, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2113.
- [15] Ein Vergleich der Strukturparameter von $[PdCl_2(PPh_3)(\eta^1\text{-}t\text{Bu-DAD})]$ (J. Keijsper, H. van der Poel, L. H. Polm, G. van Koten, K. Vrieze, P. F. A. B. Seignette, R. Varenhorst, C. Stam, *Polyhedron* **1983**, *2*, 1111) mit denen des freien Liganden $t\text{Bu-DAD}$ (C. J. M. Huige, L. Spek, J. L. de Boer, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1985**, *41*, 113) zeigt ebenfalls, daß die $\sigma\text{-N}(2e)$ -Koordination des 1,4-Diazadiens zu keiner nennenswerten Änderung des DAD-Molekülgerüsts führt.
- [16] [16a] H. tom Dieck, W. Kollvitz, I. Kleinwächter, W. Rohde, L. Stamp, *Trans. Met. Chem.* **1986**, *11*, 361; siehe auch Lit. [1] und darin zitierte Literatur. — [16b] S. M. Bachrach, M. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7929.

[242/92]

CAS-Registry-Nummern

1a: 7510-33-0 / **1b**: 24099-56-7 / **1c**: 32349-49-8 / **2a**: 143732-77-8 / **2b**: 143732-78-9 / **2c**: 143732-79-0 / **3a**: 143732-80-3 / **3b**: 143732-81-4 / **3c**: 143744-93-8 / **4** (R = Ph): 143744-95-0 / Benzil: 134-81-6 / Anilin: 62-53-3 / *p*-Toluidin: 106-49-0 / *p*-Anisidin: 104-94-9