

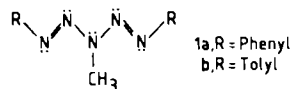
# Das Pentazadienid-Ion als Ligand in Metallkomplexen

Von Johannes Beck\* und Joachim Strähle

Das Pentazadienid-Ion überrascht durch die Vielfalt in seinem Koordinationsverhalten gegenüber Metallzentren. Die planare N<sub>5</sub>-Zickzackkette des Pentazadienid-Ions kann mit ihren Atomen N1, N3 und N5 als einzähniger und/oder zweizähniger Ligand für ein, zwei oder drei Metallatome fungieren. Von besonderem Interesse ist die Fähigkeit des Liganden, bei Metall-Ionen mit d<sup>10</sup>-Konfiguration kurze Metall-Metall-Abstände zu begünstigen.

## 1. Einleitung

Stickstoff ist in der Lage, kettenförmige Verbindungen zu bilden. Die Kettenlänge reicht dabei von zwei bis acht Stickstoffatomen. Als Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen sind davon bei Raumtemperatur nur Hydrazin H<sub>2</sub>N–NH<sub>2</sub> und Stickstoffwasserstoffsäure HN<sub>3</sub> stabil. 2-Tetrazen H<sub>2</sub>N–N=N–NH<sub>2</sub> zersetzt sich bereits bei T < 0°C. Bei größerer Kettenlänge sind organische Substituenten zur Stabilisierung erforderlich. 1,5-Diphenyl-3-methyl-1,4-pentazadien **1a** zersetzt sich erst bei 112°C. Hingegen explodiert das in 3-Stellung unsubstituierte 1,5-Diphenyl-1,4-pentazadien bereits bei leichtem Erwärmen.



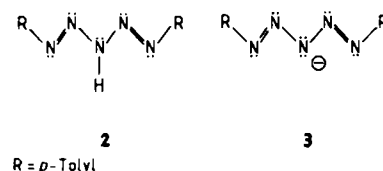
Eine Stabilisierung wird durch Einführung von Toly- anstelle der Phenylgruppen erreicht. 1,5-Diaryl-1,4-pentazadiene wurden erstmals 1866 von P. Griess<sup>[1]</sup> durch die Umsetzung von Aryldiazoniumsalzen mit Aminen erhalten. Die Konstitution dieser Verbindungen wurde jedoch erst 1894 von H. von Pechmann und L. Frobenius<sup>[2]</sup> richtig erkannt.

Während Hydrazido-, Diimido-, Azido- und Triazenido-komplexe seit langer Zeit in großer Vielfalt bekannt sind, wurden 1,4-Tetrazadienkomplexe erst in jüngster Zeit synthetisiert und strukturell charakterisiert<sup>[3–5]</sup>. Von Pentazadienen und vom Pentazadienid-Ion waren bis zum Beginn unserer Arbeiten noch keine Komplexe erhalten worden.

Wir versuchten zunächst, das stabilere **1a** als Komplexliganden einzusetzen, erhielten jedoch keine Metallkomplexe, sondern stets eine Spaltung der N<sub>5</sub>-Kette. Beispielsweise entsteht bei der Umsetzung mit MoCl<sub>5</sub> als Hauptprodukt Phenyldiazoniumhexachloromolybdat(v)<sup>[6,7]</sup>.

Das in 3-Stellung unsubstituierte 1,5-Ditoly-1,4-pentazadien **2** hat aciden Charakter. Mit seinem Anion **3** konnten wir eine große Anzahl neuer Komplexe synthetisieren.

**3** zeigt dabei eine überraschende Vielfalt in seinem Koordinationsverhalten.



## 2. Der Ligand 1,5-Ditoly-1,4-pentazadienid **3**

### 2.1. Synthese und Eigenschaften

Das intensiv gelbe Pentazadien **2** kann in wäßriger Lösung aus Tolyldiazoniumchlorid und NH<sub>3</sub> synthetisiert werden<sup>[2]</sup>. In Substanz ist **2** äußerst explosiv. Es muß daher mit größter Vorsicht, möglichst in noch feuchtem Zustand gehandhabt werden. In alkalischer Lösung reagiert **2** als Säure und bildet das Anion **3**, das aus wäßrigem Ammoniak mit Cs<sup>+</sup> als Cs(tolN<sub>5</sub>tol) **4** kristallisiert.

### 2.2. Struktur des Pentazadienid-Ions **3**

In **4** liegen weitgehend isolierte Anionen **3** vor. Die Strukturanalyse<sup>[8]</sup> ergibt eine planare all-*trans*-N<sub>5</sub>-Zickzackkette mit der Symmetrie C<sub>2</sub> (Abb. 1). Die all-*trans*-

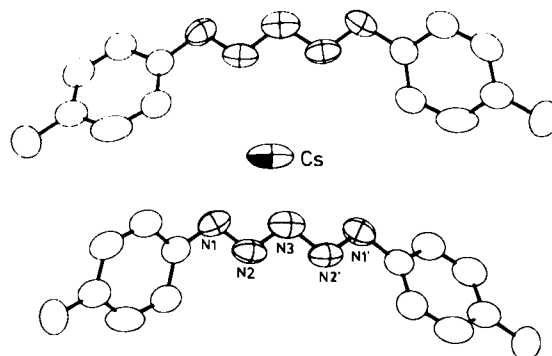


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall in Projektion parallel [010]. Das Cs<sup>+</sup>-Ion und das Atom N3 des Anions **3** liegen auf C<sub>2</sub>-Achsen in der Höhe y = 0.25 bzw. y = –0.25 und 0.75.

Konfiguration wird auch in allen Metallkomplexen mit **3** als Liganden gefunden. Die Toly substituenten sind wie auch in den meisten Metallkomplexen gegenüber der Ebene der N<sub>5</sub>-Kette verdreht. In **4** beträgt der Interplanarwinkel 25.5°. Die N–N-Abstände in **4** deuten auf geringfü-

[\*] Dr. J. Beck

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe

Prof. Dr. J. Strähle

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

gig verlängerte Doppelbindungen N1-N2 (127.8 pm) und stark verkürzte Einfachbindungen N2-N3 (136.9 pm) hin. Die Cs<sup>+</sup>-Ionen sind von je vier N<sub>5</sub>-Ketten umgeben, wobei sich als Koordinationspolyeder ein verzerrtes quadratisches Antiprisma mit Cs-N-Abständen zwischen 314.4 und 365.8 pm ergibt.

[Ti(tolN<sub>5</sub>tol)] **13** ist eine Verbindung mit stark polaren Metall-Stickstoff-Bindungen (siehe Abb. 10 in Abschnitt 3.3.6). Der partiell salzartige Charakter von **13** geht aus den langen Ti-N-Abständen von 271.5 bis 279.5 pm und der fehlenden Koplanarität der Ti-N-Bindungen mit der N<sub>5</sub>-Ebene hervor. **13** ist bislang die einzige Verbindung von **3**, in der alle N-N-Abstände nahezu gleich sind (129.6 bis 131.7 pm, Tabelle 1). Vermutlich werden die ausgegli-

Tabelle 1. N-N-Abstände [pm] in **3**. Zur Zuordnung der Verbindungen siehe Schema 1 in Abschnitt 3.2.

	N1-N2	N2-N3	N3-N4	N4-N5
isoliertes <b>3</b> in				
<b>4</b>	127.8	136.9	136.9	127.8
symmetrisch koordiniertes <b>3</b> in				
<b>1b</b>	126.7	136.2	136.2	126.7
<b>5</b>	122.8	132.7	140.0	119.8
<b>8</b>	129.1	134.9	135.4	128.2
<b>9</b>	127.0	134.2	133.1	128.2
unsymmetrisch koordiniertes <b>3</b> in				
<b>6</b>	126.1	128.8	137.2	126.2
<b>7</b>	128.5	132.7	137.1	124.8
<b>10</b>	131.0	132.6	136.0	126.6
(N1,N3)-η <sup>2</sup> -, (N5)-η <sup>1</sup> -koordiniertes <b>3</b> in				
<b>11</b>	128.2	134.5	135.5	127.9
<b>12</b>	129.0	132.9	136.3	127.5
<b>13</b>	131.7	129.6	130.3	131.6
<b>14</b>	127.9	134.7	133.1	128.6

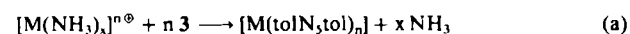
chenen Abstände, die für eine durchgehende Konjugation sprechen, durch den partiell salzartigen Charakter von **13** bewirkt. Die Tatsache, daß sich im Cs-Salz **4** die N-N-Abstände unterscheiden (Tabelle 1, N4=N2', N5=N1'), kann mit einer Polarisierung des Anions **3** durch das Cs<sup>+</sup>-Ion erklärt werden. Während in **13** die Abstände Ti-N1, Ti-N3 und Ti-N5 etwa gleich groß sind, ist in **4** das Cs<sup>+</sup>-Ion vom mittleren Atom N3 314.4, von den äußeren Atomen N1 und N5 jedoch 349.6 bzw. 410.1 pm entfernt. Dadurch kommt es zu einer Konzentration der negativen Ladung am Atom N3 und zu den beobachteten unterschiedlichen N-N-Abständen.

Vermutlich ist jedoch beim ungestörten, freien Anion **3** der Energieunterschied zwischen der Form mit ausgeglichenen und der mit unterschiedlichen N-N-Abständen gering<sup>[8]</sup>.

### 3. Metallkomplexe mit **3** als Ligand

#### 3.1. Synthese und Eigenschaften

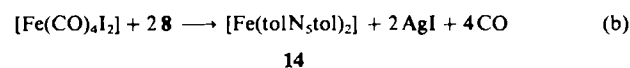
Die einfachste Synthese von Metallkomplexen des Pentazadienids **3** gelingt in wäßrigem Ammoniak aus **2** und löslichen Amminmetallkomplexen [Gl. (a)].



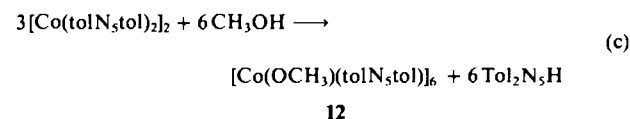
Auf diesem Weg erhielten wir die im Reaktionsmedium schwerlöslichen Komplexe [Ag(tolN<sub>5</sub>tol)]<sub>2</sub> **8**<sup>[9]</sup>, [M<sup>II</sup>(tolN<sub>5</sub>tol)]<sub>2</sub> (M = Cu (**6**)<sup>[10b]</sup>, Ni (**11**)<sup>[7]</sup>, Co<sup>[11]</sup>, Zn<sup>[6]</sup>, Cd<sup>[6]</sup> und Pd<sup>[6]</sup>) sowie [Co(tolN<sub>5</sub>tol)]<sub>3</sub><sup>[13]</sup>. Die Komplexe [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> und [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> reagieren nicht mit **3**.

[Ti(tolN<sub>5</sub>tol)] **13** kann in alkalischer wäßriger Lösung aus TiOH und **2** hergestellt werden<sup>[12]</sup>. In wäßrigem NH<sub>3</sub> unlösliches AuI wurde in flüssigem NH<sub>3</sub> mit **2** zu [Au(tolN<sub>5</sub>tol)] umgesetzt<sup>[6]</sup>. In Ethanol entsteht aus dem Komplex [Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>Br] und **2** in Gegenwart von NaOH die Verbindung [Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>(tolN<sub>5</sub>tol)] **10**<sup>[10a]</sup>. [(Ph<sub>3</sub>P)Au]ClO<sub>4</sub> reagiert mit **13** in Toluol zu [Au(PPh<sub>3</sub>)(tolN<sub>5</sub>tol)] **5** und TiClO<sub>4</sub><sup>[10b]</sup>.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Komplexen mit **3** als Ligand besteht in der Umsetzung von **8** mit Halogenmetallverbindungen in organischen Solventien [Gl. (b)]. [Ru(CO)<sub>4</sub>I<sub>2</sub>] reagiert bei den gleichen Bedingungen unter Reduktion des Rutheniums zu [Ru(CO)<sub>3</sub>(tolN<sub>5</sub>tol)]<sub>2</sub> **7**<sup>[13]</sup>. Die reduzierende Wirkung von **3** führt auch zur Bildung von [Cu(tolN<sub>5</sub>tol)]<sub>3</sub> **9** aus **6**. Man erhält **9** durch Kochen einer Lösung von **6** in organischen Solventien<sup>[7]</sup>.



Alkohole reagieren mit [Co(tolN<sub>5</sub>tol)]<sub>2</sub> unter Substitution eines Pentazadienidoliganden zu hexamerem [Co(OR)(tolN<sub>5</sub>tol)]<sub>6</sub> [Gl. (c)]<sup>[11]</sup>.



Die Pentazadienidokomplexe sind stets intensiver farbig als **3**, **2** oder **1**, die orange oder hellgelb sind. Die intensive Farbe ist vermutlich auf Charge-Transfer-Übergänge vom Metall zum Liganden zurückzuführen. Beispielsweise beträgt der molare Extinktionskoeffizient von **11** bei λ = 415 nm 5.6 × 10<sup>7</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup><sup>[6]</sup>. Die Absorptionsmaxima liegen bei 252 und 415 nm.

Die Metallkomplexe zersetzen sich bei höherer Temperatur in der Regel unter Verpuffung. Sie sind jedoch nicht so explosiv wie das Pentazadien **2**.

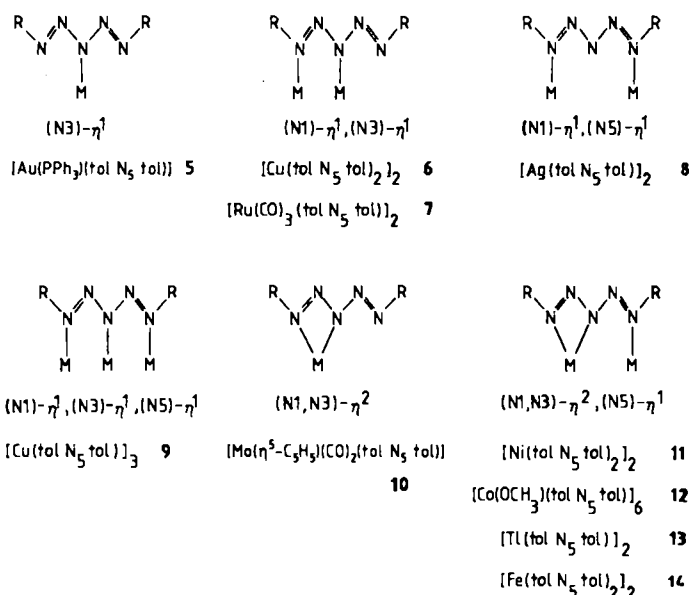
#### 3.2. Das Koordinationsverhalten von **3**

In Schema 1 sind die bisher von uns gefundenen sechs Koordinationsmöglichkeiten des Liganden **3** dargestellt. Dabei können die N-Atome N1, N3 und N5 als Donoren fungieren.

#### 3.3. Strukturen der Komplexe mit **3** als Ligand

##### 3.3.1. **3** als (N3)-η<sup>1</sup>-Ligand: [Au(PPh<sub>3</sub>)(tolN<sub>5</sub>tol)] **5**

In den Pentazadienen **1** und **2** ist an das Atom N3 der N<sub>5</sub>-Kette eine Methylgruppe bzw. ein H-Atom gebunden. Es verwundert nicht, daß die (Ph<sub>3</sub>P)Au-Gruppe, die zum



Schema 1. Nachgewiesene Koordinationsmöglichkeiten von 3.

Methylrest und zum H-Atom isolobal ist, ebenfalls an das Atom N3 gebunden wird. Für 5<sup>[10b]</sup> ergibt sich somit die in Abbildung 2a dargestellte Struktur. Sie entspricht der Struktur von 1b<sup>[10b]</sup> (Abb. 2b). Die Bindung erfolgt auch deshalb an N3, da es die höchste Basizität aufweist und die negative Ladung von 3 im wesentlichen an diesem Atom lokalisiert ist.

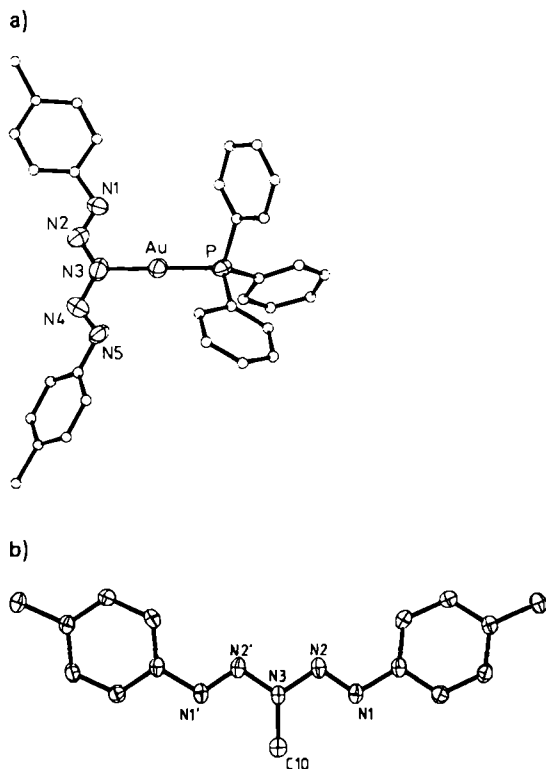


Abb. 2. a) Struktur von 5 und b) Struktur von 1b im Kristall.

Der Abstand Au-N entspricht mit 208.2 pm einer kovalenten Einfachbindung. Die Bindungen N1-N2 und N4-N5 sind im Mittel 121.3, die Bindungen N2-N3 und N3-N4 136.4 pm lang (Tabelle 1).

Die Analogie zwischen 1 und 5 spiegelt sich auch in den N-N Bindungslängen wider, die in 1b<sup>[10b]</sup> für N1-N2 126.7 und für N2-N3 136.2 pm betragen (Tabelle 1).

### 3.3.2. 3 als (N1)- $\eta^1$ -(N3)- $\eta^1$ -Ligand: [Cu(tol N<sub>5</sub> tol)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 6 und [Ru(CO)<sub>3</sub>(tol N<sub>5</sub> tol)]<sub>2</sub> 7

Das Anion 3 kann sich wie ein Triazenidoligand RN<sub>3</sub>R<sup>o</sup> verhalten und zwei Metallatome überbrücken. Dies führt zu kurzen Metall-Metall-Abständen, da die Spannweite N1-N3 nur etwa 223 pm beträgt. Komplexe mit 3 als (N1)- $\eta^1$ -(N3)- $\eta^1$ -Ligand werden daher mit Metallen gebildet, die eine Metall-Metall-Wechselwirkung anstreben.

Im Cu<sup>II</sup>-Komplex 6<sup>[10b]</sup> (Abb. 3) wird eine Atomanordnung verwirklicht, wie sie in [Cu(PhN<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[14]</sup> und z. B. in Carboxylatokomplexen<sup>[15]</sup> gefunden wurde. Im Kristall besetzt 6 eine Punktlage mit der Symmetrie 222 = D<sub>2</sub>. Er hat

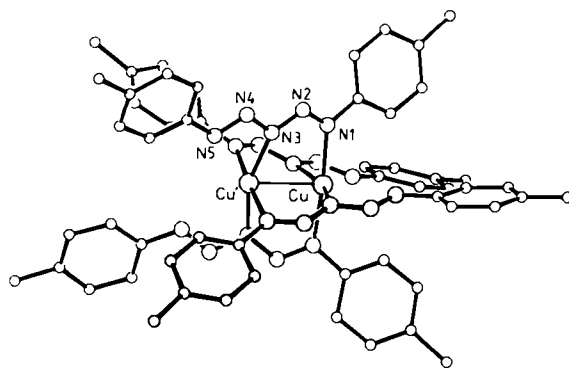


Abb. 3. Struktur von 6 im Kristall. Der Komplex hat D<sub>2</sub>-Symmetrie.

damit eine bei Molekülen und Komplexen nur selten beobachtete Punktsymmetrie. Der Cu-Cu-Abstand beträgt 253.0 pm und ähnelt damit dem in [Cu(PhN<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (245 pm) und (Carboxylato)Cu<sup>II</sup>-Komplexen gefundenen. Die Cu-N-Abstände entsprechen mit 202 pm koordinativen Einfachbindungen. Die N-N-Abstände sind wegen der unsymmetrischen Koordination gegenüber denen des freien Liganden 3 verändert. Im Cu<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Ring kommt es zu einem weitgehenden N-N-Bindungslängenausgleich: N1-N2 = 126.1, N2-N3 = 128.8 pm. Hingegen zeigt der nichtkoordinierende Teil der N<sub>5</sub>-Kette deutliche Bindungslängenunterschiede (N3-N4 = 137.2, N4-N5 = 126.2 pm; Tabelle 1).

In gleicher Weise wie 6 den (Carboxylato)Cu<sup>II</sup>-Komplexen entspricht, ergibt sich auch eine Analogie zwischen 7<sup>[13]</sup> und den (Acetato)- sowie (Benzoato)Ru<sup>I</sup>-Komplexen [Ru(CO)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CR)]<sub>2</sub> (R = CH<sub>3</sub>, Ph)<sup>[16]</sup>. Die Struktur von 7 zeigt Abbildung 4. Im Unterschied zu den Carboxylatokomplexen mit einer ekliptischen Anordnung der äquatorial gebundenen Ligandenatome sind die RuC<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Äquatoren in 7 gegeneinander verdreht, so daß eine gestaffelte Orientierung resultiert. Der Ru-Ru-Abstand ist mit 267.5 pm gleich groß wie in [Ru(CO)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CR)]<sub>2</sub> (R = CH<sub>3</sub>: 268.9; R = Ph: 270.4 pm) und in Einklang mit der erwarteten Einfachbindung. Die Ru-N-Abstände betragen im Mittel 212.5 pm. Die unsymmetrische Koordination wirkt sich in gleicher Weise wie bei 6 und 10 (Tabelle 1) auf die N-N-Abstände aus: N1-N2 = 128.5, N2-N3 = 132.7, N3-N4 = 137.1, N4-N5 = 124.8 pm.

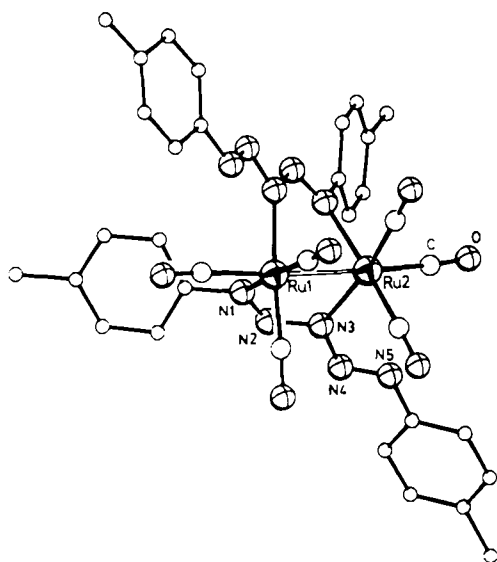


Abb. 4. Struktur von 7 im Kristall.

### 3.3.3. 3 als (N1)- $\eta^1$ -(N5)- $\eta^1$ -Ligand: $[\text{Ag}(\text{tolN}_5\text{tol})]_2$ 8

Zwei mit ihren Längsachsen parallel angeordnete Pentazadienid-Ionen koordinieren in 8 die beiden Ag-Atome über die äußeren N-Atome N1 und N5 annähernd linear (Abb. 5)<sup>[9]</sup>. Es resultiert ein planarer  $\text{Ag}_2\text{N}_{10}$ -Ring, in des-

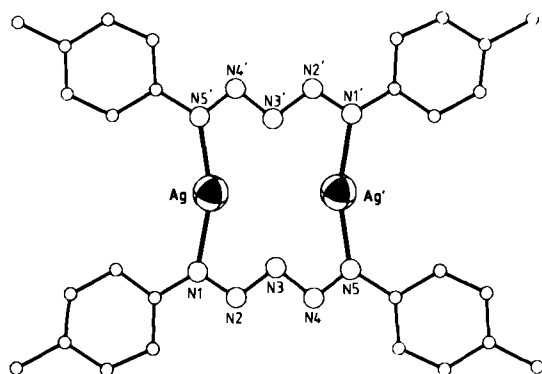


Abb. 5. Struktur von 8 im Kristall.

sen Ebene sich auch die Toly substituenten annähernd einfügen, so daß die Symmetrie nahezu  $D_{2h}$  ist. Die Ag-N-Abstände liegen mit 217 pm im Erwartungsbereich für eine Einfachbindung. Wie im Fall von 4, 5 und 9 (Tabelle 1) findet man unterschiedlich lange N-N-Abstände von im Mittel 128.7 pm für N1-N2 und N4-N5 sowie 135.2 pm für N2-N3 und N3-N4.

### 3.3.4. 3 als (N1)- $\eta^1$ -(N3)- $\eta^1$ -(N5)- $\eta^1$ -Ligand: $[\text{Cu}(\text{tolN}_5\text{tol})]_3$ 9

Die (N1)- $\eta^1$ -(N3)- $\eta^1$ -(N5)- $\eta^1$ -Koordination von 3 in 9<sup>[17]</sup> erzeugt eine lineare  $\text{Cu}_3^{\oplus}$ -Kette mit extrem kurzen Cu-Cu-Abständen von 235.2 pm (Abb. 6). Dieser Abstand ist kleiner als der im  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplex 6 (253 pm). Er entspricht der Summe der Kovalenzradien von Kupfer (234 pm<sup>[17]</sup>) und kann daher mit einer bindenden Wechselwirkung erklärt werden, obwohl man aufgrund der abgeschlossenen  $d^{10}$ -

Schale keine Bindung erwartet. In der Tat ergeben Hückel-MO-Rechnungen für  $d^{10}$ -Systeme bei ausschließlicher Berücksichtigung der nd-Orbitale Antibindung; wenn zusätzlich die leeren (n+1)s- und (n+1)p-Orbitale zugemischt werden, resultiert jedoch eine bindende Wechselwirkung<sup>[18–20]</sup>. Zum gleichen Ergebnis kommen K. M. Merz, Jr. und R. Hoffmann<sup>[21]</sup> auch für 9.

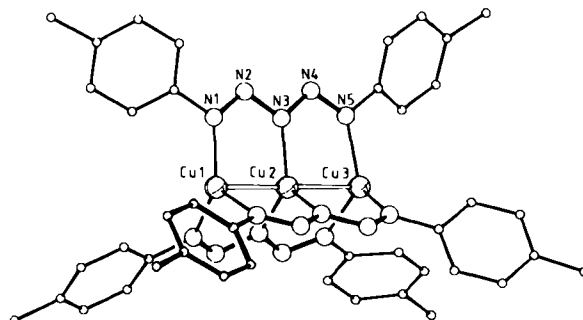


Abb. 6. Struktur von 9 im Kristall.

Bei  $[\text{Ag}(\text{PhN}_3\text{Ph})]_2$ <sup>[9]</sup> und  $[\text{Au}(\text{PhN}_3\text{Ph})]_4$ <sup>[22]</sup> mit dem verwandten Triazenidoliganden werden ebenfalls kurze Metall-Metall-Abstände gefunden. Wir vermuten daher, daß sowohl das Triazenid- als auch das Pentazadienid-Ion in der Lage sind,  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen zu fördern.

Die mittleren Cu-N-Abstände in 9 entsprechen denjenigen in 6. Man beobachtet, daß der Abstand zum stärker basischen mittleren N-Atom N3 mit 194.5 pm etwas kürzer ist, als es die Abstände zu den äußeren Atomen N1 und N5 sind (203.6 pm). Die N-N-Abstände sind in 9 wie in 4, 5 und 8 in zwei kürzere (etwa 127.6 pm) und zwei längere (etwa 133.7 pm) differenziert.

### 3.3.5. 3 als (N1,N3)- $\eta^2$ -Ligand: $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{tolN}_5\text{tol})]$ 10

Die Struktur des  $\text{Mo}^{\text{II}}$ -Komplexes 10 ist in Abbildung 7 dargestellt<sup>[10a]</sup>. Das Pentazadienid-Ion ist über die Atome N1 und N3 gebunden und wirkt als zweizähliger Chelatligand. Im Chelatring sind die N-N-Abstände mit 131.0 und 132.6 pm weitgehend ausgeglichen. Die N-N-Bindungen im nichtkoordinierenden Kettenteil sind wie bei den Komplexen 6 und 7 mit (N1)- $\eta^1$ -(N3)- $\eta^1$ -Koordination diffe-

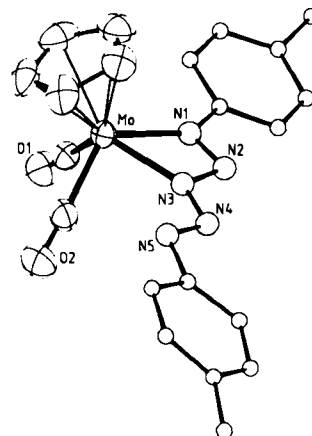


Abb. 7. Struktur von 10 im Kristall.

renziert: N3-N4 = 136.0, N4-N5 = 126.6 pm (Tabelle 1). Sie entsprechen damit einer verkürzten Einfach- bzw. einer weitgehend lokalisierten Doppelbindung. Die Mo-N-Abstände Mo-N1 = 214.9 und Mo-N3 = 211.3 pm lassen wieder die höhere Basizität des Atoms N3 erkennen.

Der Co<sup>II</sup>-Komplex [Co(tolN<sub>3</sub>tol)<sub>2</sub>] liegt in Lösung monomer vor. Man kann daher auch hier eine (N1,N3)-η<sup>2</sup>-Koordination durch beide Liganden vermuten. Das Co<sup>2+</sup>-Ion erhielt dadurch eine tetraedrische Koordination<sup>[11]</sup>.

### 3.3.6. 3 als (N1,N3)-η<sup>2</sup>-(N5)-η<sup>1</sup>-Ligand

Die (N1,N3)-η<sup>2</sup>-(N5)-η<sup>1</sup>-Koordination des Liganden 3 wurde bisher am häufigsten beobachtet. Darüber hinaus ist zu vermuten, daß in den Komplexen [Zn(tolN<sub>3</sub>tol)<sub>2</sub>] und [Cd(tolN<sub>3</sub>tol)<sub>2</sub>], deren Strukturen noch unbekannt sind, diese Koordinationsart ebenfalls auftritt und eine Struktur wie im Ni-Komplex 11 und im Fe-Komplex 14 vorliegt. 11 kommt in drei Modifikationen vor. Es gibt solvathaltiges, monoklines 11 · THF<sup>[7]</sup> sowie eine tetragonale und eine trikline solvathaltige Form von 11. Von der monoklinen und der tetragonalen Form wurden die Strukturen aufgeklärt. In Abbildung 8 ist die Struktur von tetragonalem

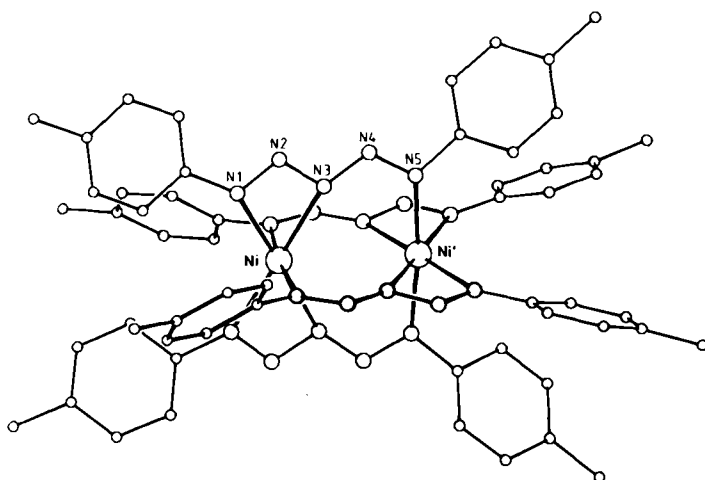


Abb. 8. Struktur von 11 im Kristall. Der Komplex hat S<sub>4</sub>-Symmetrie.

11<sup>[23]</sup> dargestellt. Der Komplex hat die kristallographische Punktsymmetrie  $\bar{4}(S_4)$ . In der monoklinen Verbindung 11 · THF dagegen hat der Komplex aufgrund einer Verdrehung der Tolyreste diese Symmetrie nur näherungsweise. Die gleiche Struktur liegt bei 14 vor<sup>[13]</sup>. In 11 und 14 koordinieren vier N<sub>3</sub>-Zickzackketten, deren Längsachsen parallel verlaufen, zwei M<sup>2+</sup>-Ionen verzerrt oktaedrisch. Die Oktaederbasis wird von zwei chelatartig gebundenen N<sub>3</sub>-Fragmenten gebildet. Die Ni-N-Abstände betragen in der Basis 213.5 und zu den Oktaederspitzen 206.4 pm. Sie entsprechen koordinativen Einfachbindungen. Die N-N-Abstände in 11 ähneln denen bei symmetrischer Koordination. Die äußeren, kürzeren N-N-Abstände liegen bei 128, die inneren, längeren bei 135 pm (Tabelle 1). In 14 findet man Analoge: Fe-N: 224.7 und 215.8 pm, N-N: 128.3 und 133.9 pm.

Zentrale Struktureinheit des sechskernigen Co-Komplexes 12<sup>[11]</sup> ist ein zwölfgliedriger Ring aus sechs Co<sup>2+</sup>-Ionen und sechs O-Atomen der Methoxygruppen (Abb. 9).

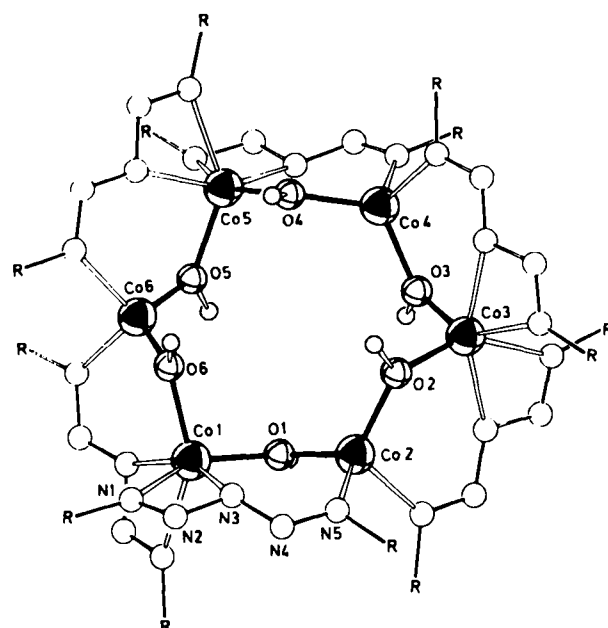


Abb. 9. Struktur von 12 im Kristall.

Die sechs Co<sup>2+</sup>-Ionen liegen etwa in einer Ebene, die O-Atome sind abwechselnd oberhalb und unterhalb dieser Ebene angeordnet, so daß sich für den zwölfgliedrigen Ring annähernd die Symmetrie D<sub>3d</sub> ergibt. Die Pentazadienidoliganden überbrücken jeweils zwei Co-Atome in der Weise, daß das eine Co-Atom chelatartig und das andere einzähnig koordiniert wird. Dabei erhält eine Hälfte der Co-Atome tetraedrische Koordination durch zwei einzähnig koordinierende Pentazadienidoliganden und zwei Methoxygruppen. Die andere Hälfte der Co-Atome ist durch zwei chelatartig gebundene Pentazadienidoliganden und zwei Methoxygruppen oktaedrisch koordiniert.

Die Co-N-Abstände sind im CoO<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Oktaeder mit 221.4 pm länger als im CoO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Tetraeder mit 206.3 pm. Die N-N-Abstände (Tabelle 1) lassen mit etwa 128.2 pm Doppelbindungen und mit etwa 134.6 pm verkürzte Einfachbindungen erkennen.

Die Struktur der Tl<sup>I</sup>-Verbindung 13 zeigt Abbildung 10<sup>[12]</sup>. Betrachtet man 13 als Koordinationsverbindung, so kann man sie ebenfalls dem Koordinationstyp mit (N1,N3)-η<sup>2</sup>-(N5)-η<sup>1</sup>-gebundenem Liganden 3 zuordnen. Es wurde jedoch bereits in Abschnitt 2.2 darauf hingewiesen, daß 13 einen partiell salzartigen Charakter mit stark polaren Tl-N-Bindungen aufweist.

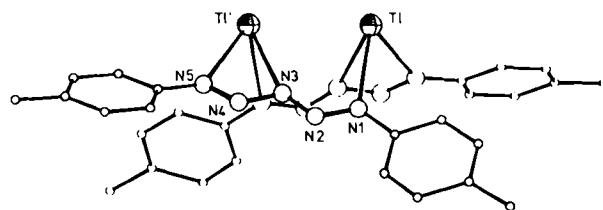


Abb. 10. Struktur von 13 im Kristall.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Die in diesem Beitrag vorgestellten Strukturen von Metallkomplexen des Pentazadienid-Ions 3 lassen die über-

raschende koordinationschemische Vielfalt dieses Liganden erkennen. Vermutlich sind die Möglichkeiten damit jedoch noch nicht erschöpft, da bisher im wesentlichen nur Komplexe mit ein- und zweiwertigen Metallen hergestellt wurden. Weitere Untersuchungen mit Übergangsmetallen in der Oxidationsstufe 0 oder  $+II$  erscheinen lohnend. Außerdem zeigen erste Versuche, daß durch unterschiedliche Substituenten am organischen Rest von **3** die elektronischen Eigenschaften des Liganden verändert werden können und damit beispielsweise dessen Einfluß auf  $d^{10}$ -Wechselwirkungen gesteuert werden kann. Ein interessantes Gebiet ist sicherlich auch die Chemie der Nichtmetallverbindungen von **3**.

*Wir danken Herrn Dipl.-Chem. R. Schmid für die engagierte Mitarbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben die Arbeiten in dankenswerter Weise finanziell unterstützt.*

Eingegangen am 17. März 1987,  
ergänzte Fassung am 1. September 1987 [A 678]

- [1] P. Griess, *Ann. Chem. Pharm.* 137 (1866) 80.
- [2] H. von Pechmann, L. Frobenius, *Chem. Ber.* 27 (1894) 899.
- [3] M. Denker, G. R. Knox, *Chem. Commun.* 1967, 1243.
- [4] M. E. Gross, W. C. Trogler, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 192.
- [5] P. Overbosch, G. van Koten, O. Overbeek, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2373, 3908; *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2091.
- [6] J. Beck, *Dissertation*, Universität Tübingen 1986.
- [7] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 409.
- [8] R. Schmid, J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [9] J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* B 41 (1986) 4.
- [10] a) J. Beck, *Z. Naturforsch.*, im Druck; b) unveröffentlicht.
- [11] R. Schmid, J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* B 42 (1987) 911.
- [12] J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* B 41 (1986) 1381.
- [13] R. Schmid, J. Strähle, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [14] M. Corbett, B. F. Koskins, N. J. McLeod, B. P. O'Day, *Austr. J. Chem.* 28 (1975) 2377.
- [15] J. Catterick, P. Thornton, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 20 (1977) 291.
- [16] M. Spohn, T. Vogt, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* B 41 (1986) 1373.
- [17] L. Pauling; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [18] A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2074.
- [19] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187.
- [20] J. Yuansheng, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 749.
- [21] K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, unveröffentlicht.
- [22] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* 98 (1986) 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 95.
- [23] J. Beck, J. Strähle, *Acta Crystallogr. Sect. C* 43 (1987) 1293.